

## 斜入射X線散乱による物質の表面・界面の構造解析

著者	佐藤 成男
学位授与機関	Tohoku University
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/55160">http://hdl.handle.net/10097/55160</a>



# 博士學位論文

論文題目 斜入射X線散乱による  
物質の表面・界面の構造解析

提出者 東北大学大学院工学研究科  
材料加工学 専攻

学籍番号 7d139

氏名 佐藤 成男



指 導 教 官	早 稲 田 嘉 夫 教 授
審 査 委 員 (○印は主査)	○ <u>早稲田嘉夫</u> 教 授 1 <u>進藤大輔</u> 教 授    2 <u>山村力</u> 教 授 3 _____ 教 授    4 _____ 教 授

提 出 者 略 歴
-----------

- 備考(1) 外国人留学生は、国籍を記入すること。  
 (2) 履歴事項は、大学入学から年次にしたがって記入すること。  
 (3) 博士課程の修了年月日は、学位記授与式年月日を記入すること。



①

斜入射 X 線散乱による物質の  
表面・界面の構造解析

材料加工学専攻  
佐藤 成男



## 目次

第1章 緒言	1
参考文献	6
第2章 斜入射X線散乱法の原理	7
2.1 X線の全反射現象	9
2.1.1 X線の屈折と全反射臨界角	9
2.1.2 X線反射曲線	10
2.2 X線の侵入深さと斜入射X線散乱法の原理	14
参考文献	18
第3章 液体表面・液体／液体界面構造解析用斜入射X線散乱装置の開発	19
3.1 緒言	20
3.2 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の構成	21
3.3 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の性能評価	29
3.4 X線反射率法による水銀表面および水／水銀界面の評価	33
3.5 小括	40
参考文献	42
第4章 エネルギー分散型X線反射率法による液体／液体界面構造解析	43
4.1 緒言	44
4.2 エネルギー分散型X線反射率法の分解能評価	47
4.2.1 実験方法	49
4.2.2 結果および考察	52
4.3 X線反射率法による液体表面、液体／液体界面遷移領域評価	54
4.3.1 原理－X線反射率と液体／液体界面遷移領域の相関－	55
4.3.2 実験方法	58
4.3.3 結果および考察	62
4.4 小括	70
参考文献	71



第5章 斜入射X線散乱法による機能性薄膜材料の構造解析	72
5.1 緒言	73
5.2 斜入射X線散乱法／電子分光法による多結晶Ti薄膜および その酸化薄膜の構造解析	74
5.2.1 実験方法	75
5.2.2 結果および考察	79
5.2.3 小括	90
5.3 斜入射X線散乱法によるCo <sub>9</sub> Fe/Cu超格子多層膜の構造解析	91
5.3.1 実験方法	94
5.3.2 結果および考察	96
5.3.3 小括	104
5.4 斜入射X線散乱法による非晶質薄膜の構造解析	105
5.4.1 実験方法	106
5.4.2 結果および考察	107
5.4.3 小括	120
参考文献	121
第6章 総括	123
Appendix 1 $\delta$ , $\beta$ 値	129
Appendix 2 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線反射装置の角度制御	130
Appendix 3 GIXSジオメトリーにおけるX線の多重散乱の効果	130
謝辞	138



## 第1章

### 緒言



## 緒言

物質が持つ全ての物理・化学的性質はその構造、つまり、その中に含まれている原子の種類とその割合、それらが互いに空間的にどのように配列しているかにより定まる。特に、物質の表面あるいは物質と物質が接する界面では、表面・界面の存在により原子の空間的配列は物質内部とは異なるため、物質内部の構造が示す性質とは異なる、より優れた性質を示す場合がある。このような理由により、表面・界面に特有な性質に関する学術的研究、および工業技術への応用が積極的に行われている。例えば、半導体薄膜、磁性体薄膜に代表されるエレクトロニクス分野あるいは触媒化学、電気化学、界面化学、腐食・防食、さらには、各種表面処理等があげられる。これらの分野の応用技術の進歩に伴い、物質の表面および界面におけるその特性発現メカニズムを原子レベルで正確に把握する要請が高まっている。例えばエレクトロニクス分野においては高密度集積化が進んでいる一方で、その性能に深く関わる薄膜化に伴う結晶構造の変化、あるいは界面の乱れについての理解は未だ十分とは言えない。あるいは電気化学・界面化学の分野では界面で生じる素反応について、その重要性にも関わらず直接観察の困難さから間接的情報に基づいてその本性を推測するにとどまっている。今後、これらの分野を着実に発展させるためには、物質の表面および界面の構造を原子レベルで正確に把握することが不可欠である。

解析に必要な原子数の少ない表面・界面の構造解析には、試料体積が微少で十分とは言えないため一般的な手法では困難である。そのため特に工夫した評価法の開発が進められてきた。例えば、表面に赤外線、紫外線、X線あるいは電子線を試料に照射し、試料から励起・散乱される様々なシグナルを測定する方法が取り入れられている。これらのうち主な手法を例にあげると、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier transform infrared spectroscopy ; FT-IR)、X線散乱法、オージェ電子分光法 (Auger electron spectroscopy ; AES)、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)、あるいは透過電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy ; TEM) などによる直接観察法が用いられている。

この中で、電子線を利用した表面・界面分析は広く一般に利用されている。例え



ば、電子顕微鏡は電子の散乱断面積が非常に大きいことを利用して、原子配列、ステップ、分域構造などを観察することに用いられている。また、AES や XPS で得られるスペクトルは物質の化学結合状態により変化するため、表面状態分析に利用されている。この他にも様々な手法があるが、電子線を利用した方法は表面分析法として非常に有効である一方で、測定条件に超高真空を必要とし、空气中・液体中などの実用条件で測定を行うことは困難である。また、電子の平均自由行路は物質内部で数 nm 程度と非常に小さいため、それ以上の深さにある表面・界面構造を知るためには試料を劈開、スパッタリング等の破壊処理を行う必要がある。

一方、X線散乱法は測定条件に真空を必要とせず、空气中あるいは液体中といった実用条件下でも測定が可能である。さらにX線の物質内部での減衰距離が大きいことから、非破壊に表面内部の構造を観察できる。ただし、X線散乱法は電子線と比べその散乱能が5~6桁小さく、その上、通常のX線分析法では表面・界面あるいは薄膜からの信号よりも基板からの信号が強くなり、得られるプロファイルから必要なデータを取り出すことが難しい。近年このような問題に対し、X線でも表面・界面に対する敏感性を向上させる手法が研究され、X線の全反射現象を取り入れたX線構造解析法が行われつつある。

X線の全反射現象の先駆けは、1954年のParrattによるX線の全反射現象そのものを取り扱ったX線反射率法（Grazing X-ray reflectometry ; GXR）に関する基礎的理論の確立<sup>1)</sup>と言える。Parrattは入射X線の角度を基板表面に微少角度で変え、X線の全反射現象をシミュレーションと併用して銅薄膜の密度や膜厚を評価した。なお、X線反射率法は、界面の粗さ（roughness）の評価も精度良く可能である事が判明し、近年脚光を浴びている。このParrattの研究以降、全反射現象を取り扱ったX線分析に関する研究が多岐にわたり行われるようになった。例えば、米田、堀内らによりに開発された全反射蛍光X線分析（Total reflection of X-ray fluorescence ; TXRF）法<sup>2)</sup>はこの代表であり、現在主に半導体ウェハー上の極微量物質の定性および定量分析法として用いられている。この他、蛍光X線を取り扱う手法としては、入射X線を全反射臨界角近傍で変化させ蛍光X線強度を測定する角度依存蛍光X線法（Angle dependent total reflection X-ray fluorescence ; AD-TXRF）<sup>3)-5)</sup>も発案され、X線反射率法と同等の情報を得ることができる評価手法として研究が進められている。



全反射条件下でX線の侵入深さが数 nm～数百 nm になること<sup>6)</sup>に注目し、1979 年に Marra および Eisenberger らがX線回折の分野において最初にX線の全反射現象を利用した斜入射X線回折法 (Grazing incidence X-ray diffraction ; GIXD) を考案し、GaAs-Al 界面および、Ge 表面の不整合の評価を試みた<sup>7)8)</sup>。この研究以降、これに類した手法は各種表面、薄膜の構造解析に応用され、<sup>9)-12)</sup>特に最近では、実験室規模 (*in-house*) における斜入射X線回折測定を目的とした装置も開発され、各種酸化物表面について有益な情報を得ることに成功している<sup>13)-15)</sup>。なお、本論文ではX線反射率法と斜入射X線回折法を総称して、斜入射X線散乱法 (Grazing incidence X-ray scattering ; GIXS) と記述する。

X線による各種表面・界面評価法の特徴を表 1-1 にまとめて示す。全反射条件あるいはそれに近い条件下で散乱されたX線を検出することにより、表面・界面および薄膜について結晶構造、結晶配向、膜厚、密度、界面ラフネスに関する情報を得ることができる。このように、X線の全反射現象を取り扱った表面分析法の中でも、斜入射X線散乱法が与える情報は他の手法に比べて豊富であり、特に構造評価を行える点で実用的な手法と言える。ただし、斜入射X線散乱法はまだ、開発段階の測定法であり、この手法の特性を活かした測定は未だに少ない。

本研究ではこのような現状分析を踏まえ、斜入射X線散乱法を採用し、従来法では測定・評価が困難とされている系、完全な評価が難しいとされている物質の表面・界面の構造解析を目的とした。以下に本研究で取り組んだ具体的な課題を示す。

1. 液体表面、液体／液体界面の構造解析を目的とした斜入射X線散乱装置を新たに試作し、この装置の性能および有用性を検証する。(3章)
2. 液体／液体界面でのX線反射率測定が可能なエネルギー分散型X線反射率測定により、液体／水銀界面の遷移領域構造について評価し、本手法の有用性を検証する。(4章)
3. 具体的な機能性材料の開発に対する指針を得るため、多結晶、単結晶、非晶質薄膜に対し、斜入射X線散乱法によりそれぞれの薄膜の構造について有用な情報を得る。(5章)



表 1.1 X線全反射現象を利用した分析法の種類とその主な特徴.

分析法		主な特徴
全反射蛍光X線分析法 (TXRF)		・ 超高感度微量組成分析
角度依存蛍光X線分析法 (AD-TXRF)		・ 表面, 薄膜の密度・膜厚, 組成分布
斜入射X線散乱法 (GIXS)	X線反射率法 (GXR)	・ 表面, 薄膜の密度・膜厚  ・ 表面, 界面の粗さ
	斜入射X線回折法 (GIXD)	・ 表面, 薄膜の結晶構造  ・ 結晶配向  ・ 深さ方向での結晶構造分布



## 参考文献

- 1) L. G. Parratt : Phys. Rev., **95** (1954), 359.
- 2) Y. Yoneda and T. Horiuchi : Rev. Sci. Instr., **42** (1971) 1069.
- 3) D. K. G. de Boer : Phys. Rev., **B44** (1991) 498.
- 4) W. W. van den Hoogenhof and D. K. G. de Boer : Spectrochim. Acta., **B48** (1993) 277.
- 5) Shigeo Sato, Kouichi Tsuji, Kichinosuke Hirokawa : Applied Physics A, **62** (1996) 87.
- 6) R. W. James : The Optical Principles of the Diffraction of X-rays, OX Bow Press, Woodbridge, Conn., (1982) Chap. 4.
- 7) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho : J. Appl. Phys., **50** (1979) 6927.
- 8) P. Eisenberger and W.C. Marra : Phys. Rev. Lett., **46** (1981) 1081.
- 9) J. Boer, R. Feidenhans'l, M. Nielsen, M. Toney, R. L. Johnson and I. K. Robinson : Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 1275.
- 10) G. Lim, W. Parrish, C. Ortiz, M. Bellotto and M. Hart : J. Mater. Res., **2** (1987) 471.
- 11) M. F. Toney, T. C. Huang, S. Brennan and Z. Rek : J. Mater. Res., **3** (1988) 351.
- 12) M. F. Doerner and S. Brennan : J. Appl. Phys., **63** (1988) 126.
- 13) M. Saito, T. Kosaka, E. Matsubara and Y. Waseda : Mater. Trans. JIM, **36** (1995) 1.
- 14) T. Kosaka, S. Suzuki, M. Saito, E. Matsubara, H. Inoue and Y. Waseda : Appl. Surf. Sci., **103** (1996) 55.
- 15) T. Kosaka, S. Suzuki, M. Saito, E. Matsubara and Y. Waseda, K. Sadmori, E. Aoyagi : Thin Solid Films, **289** (1996) 74.



## 第2章

### 斜入射X線散乱法の原理



全反射とは屈折率の小さい物質から大きい物質に入射する際に、その全反射臨界角 $\theta_c$ よりも小さい視斜角 ( $\theta \leq \theta_c$ ) で入射した光に対して生じる現象である。X線は電磁波の一種で、特に波長領域が 10 nm $\sim$ 0.01 nm のものである。このような短波長の光でも、赤外線や可視光などの長波長の光と同様に全反射が生じる。この全反射条件下では、X線の侵入深さが小さいことから、X線を全反射あるいはそれに近い条件下で入射することで、表面物質のみを選択的に分析することが可能になる。

本研究で用いる斜入射X線散乱法はこのX線の全反射現象を利用している。そこで、本章ではX線の全反射現象の原理、ならびにこの現象を利用した斜入射X線散乱法の原理について述べる。



## 2.1 X線の全反射現象

光学平坦な表面・界面にX線が非常に浅い角度で入射すると全反射が生じる。X線の反射率は全反射臨界角近傍で急激な変化を示し、また、蒸着膜のような薄膜試料については全反射臨界角より高角側で振動構造を示す。これらの現象を理論的に評価することで、表面・界面に含まれる種々の構造情報を得ることができる。ここではX線反射率の表式<sup>2)</sup>を求め、各種物性との相関性について示す。

### 2.1.1 X線の屈折と全反射臨界角

X線が1つの medium1 (真空あるいは空気) から他の medium2 に入射する場合、媒質の界面で屈折が起こる。このときの屈折率  $n$  は

$$n = 1 - \delta(E) - i\beta(E) \quad (2-1)$$

と表せる。ここで

$$\delta(E) = \frac{(hc)^2 r_e N_A \rho}{2\pi E^2} \cdot \frac{\sum_i Z_i + f'_i(E)}{\sum_i A_i} \quad (2-2)$$

$$\beta(E) = \frac{(hc)^2 r_e N_A \rho}{2\pi E^2} \cdot \frac{\sum_i f''_i(E)}{\sum_i A_i} \quad (2-3)$$

で表せる。ただし、 $E$  はX線のエネルギー、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光の速さ、 $r_e$  は古典電子半径、 $N_A$  はアボガドロ数、 $\rho$  は物質の密度、 $A_i$ 、 $Z_i$  はそれぞれ  $i$  原子の原子量および原子散乱因子、 $f'_i$ 、 $f''_i$  は  $i$  原子の異常散乱因子のそれぞれ実数項と虚数項を表す。 $\delta$ 、 $\beta$  は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  の大きさにすぎないため、物質のX線に対する屈折率は非常に小さいことがわかる。ところで、(2-2)、(2-3)式は medium1 が真空中あるいは空气中からのX線の入射を仮定しているが、medium1 が medium2 に対し大きさを無視できない密度  $\rho_0$  を持つ場合、(2-2)、(2-3)式は次式のように改められる。(Appendix 1 参照)

$$\delta(E) = \frac{(hc)^2 r_e N_A}{2\pi E^2} \left[ \rho \cdot \frac{\sum_i Z_i + f'_i(E)}{\sum_i A_i} - \rho_0 \cdot \frac{\sum_j Z_j + f'_j(E)}{\sum_j A_j} \right] \quad (2-2')$$



$$\beta(E) = \frac{(hc)^2 r_e N_A}{2\pi E^2} \left[ \rho \cdot \frac{\sum_i f_i''(E)}{\sum_i A_i} - \rho_0 \cdot \frac{\sum_j f_j''(E)}{\sum_j A_j} \right] \quad (2-3')$$

(2-2'), (2-3')式の括弧内の第2項は物質上層を満たしている物質に関する項である。

X線の反射角や屈折角のみを議論する場合は(2-1)式の実数項のみを考える。

$$n = 1 - \delta(E) \quad (2-4)$$

X線が全反射臨界角 $\theta_c$ で入射するとき, Snell の式より

$$n = \cos \theta_c \quad (2-5)$$

を得る。したがって, (2-4), (2-5)式より

$$n = 1 - \delta(E) = \cos \theta_c \quad (2-6)$$

が成り立つ。さらに,  $\cos \theta_c$ を級数展開して

$$\cos \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2!} + \frac{\theta_c^4}{4!} - \frac{\theta_c^6}{6!} + \dots \quad (2-7)$$

となるが,  $\theta_c$ は数 mrad 程度で, 非常に小さいので

$$\cos \theta_c \approx 1 - \frac{\theta_c^2}{2} \quad (2-8)$$

と近似できる。(2-6), (2-8)式より全反射臨界角 $\theta_c$ は

$$\theta_c = \sqrt{2\delta(E)} \quad (2-9)$$

となり, (2-2)式より

$$\theta_c = \sqrt{\frac{r_e N_A \rho}{\pi} \cdot \frac{\sum_i Z_i + f_i'(E)}{\sum_i A_i}} \frac{hc}{E} = \sqrt{\frac{r_e N_A \rho}{\pi} \cdot \frac{\sum_i Z_i + f_i'(E)}{\sum_i A_i}} \lambda \quad (2-10)$$

が得られる。全反射臨界角 $\theta_c$ はふつう 2~10 mrad 程度で物質表面の密度の平方根に比例し, また, X線の波長 $\lambda$ に比例する。

### 2.1.2 X線反射曲線

X線反射率の計算には光学の Fresnel の式が用いられている。図 2-1 に示すような多層膜において  $j$  層の厚さを  $d_j$ , 屈折率を  $n_j (=1-\delta_j-i\beta_j)$  とする。いま, 多層膜に視斜角 $\theta_0$ でX線が入射するとき,  $j$  層と  $j+1$  層との界面へ入射する波の視斜角を $\theta_j$ とすると, Snell の法則により



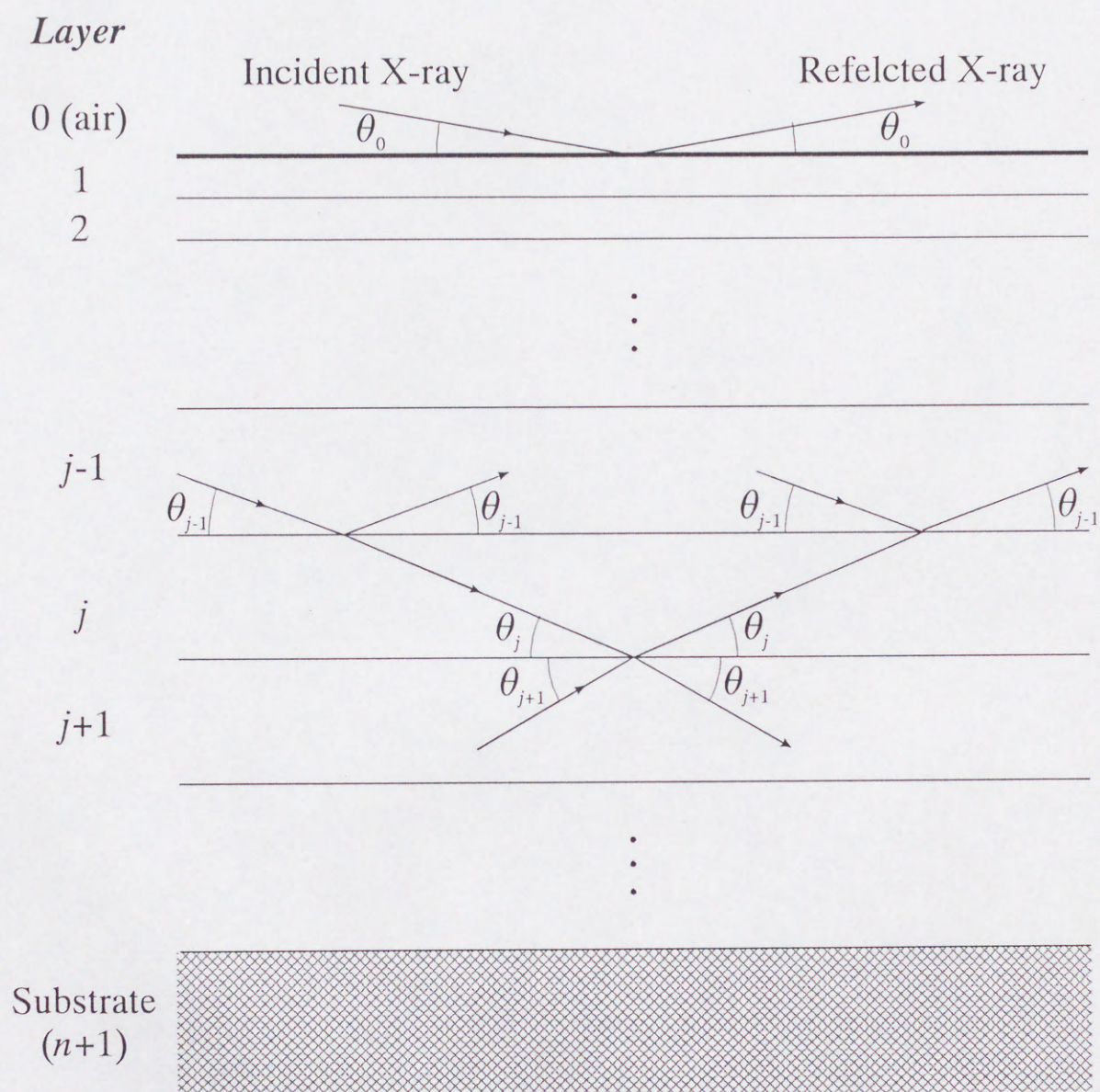


図2-1 多層膜におけるX線の反射.



$$\cos \theta_0 = n_j \cos \theta_j \quad (2-11)$$

が得られる。ただし、 $\theta_0$  は第 1 層への入射角である。 $j$  層中での波の位相変化  $\zeta_j$  は深さ方向に注目して、

$$\zeta_j = \frac{4\pi n_j d_j}{\lambda} \sin \theta_j = \frac{4\pi g_j d_j}{\lambda} \quad (2-12)$$

ここで  $g_j$  は複素屈折角で(2-1)、(2-11)式を用いて

$$g_j = n_j \sin \theta_j = \sqrt{n_j^2 - \cos^2 \theta} \approx \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j} \quad (2-13)$$

と表される。反射に対する Fresnel 係数は

$$f_{j,j+1} = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \quad (2-14)$$

で与えられ、反射波の振幅  $r_{j,j+1}$  は Fresnel 係数を用いて

$$r_{j,j+1} = e^{2i\zeta_j} \frac{r_{j+1,j+2} + f_{j,j+1}}{r_{j+1,j+2} f_{j,j+1} + 1} \quad (2-15)$$

の漸化式が得られる。漸化式の計算は基板 ( $j=n+1$ ) のところから始める。基板は十分に厚い場合を考えると、基板の底面からの反射はない。すなわち  $r_{n+1,n+2}=0$  となる。

(2-15)式から  $r_{0,1}$  を求めると、X線の反射率  $R(\theta, E)$  は

$$R(\theta, E) = |r_{0,1}|^2 \quad (2-16)$$

で表される。X線反射率は角度  $\theta$  と X線のエネルギー  $E$  の関数であり、 $\theta$  あるいは  $E$  のいずれかの走査により X線反射曲線が得られる。

以上の原理から求められる Cu (100 nm)/Si substrate の X線反射曲線を図 2-2 に示す。この例からわかるように、反射率は全反射臨界角近傍で急激な低下を示し、高角側では振動構造が現れる。2-2-1 節で述べたように全反射臨界角の位置は薄膜の密度に依存し、この位置から薄膜の密度を求めることができる。また、振動構造は薄膜表面と薄膜/基板界面とで反射された X線の干渉により生じ、この振動周期は薄膜の膜厚により変化する。実験結果に対し、(2-16)式から求められる理論曲線のフィッティングを行うことで、薄膜の密度、膜厚を、それぞれ  $10^{-2}$  Mg/m<sup>3</sup>,  $10^{-1}$  nm のオーダーで求めることができる。



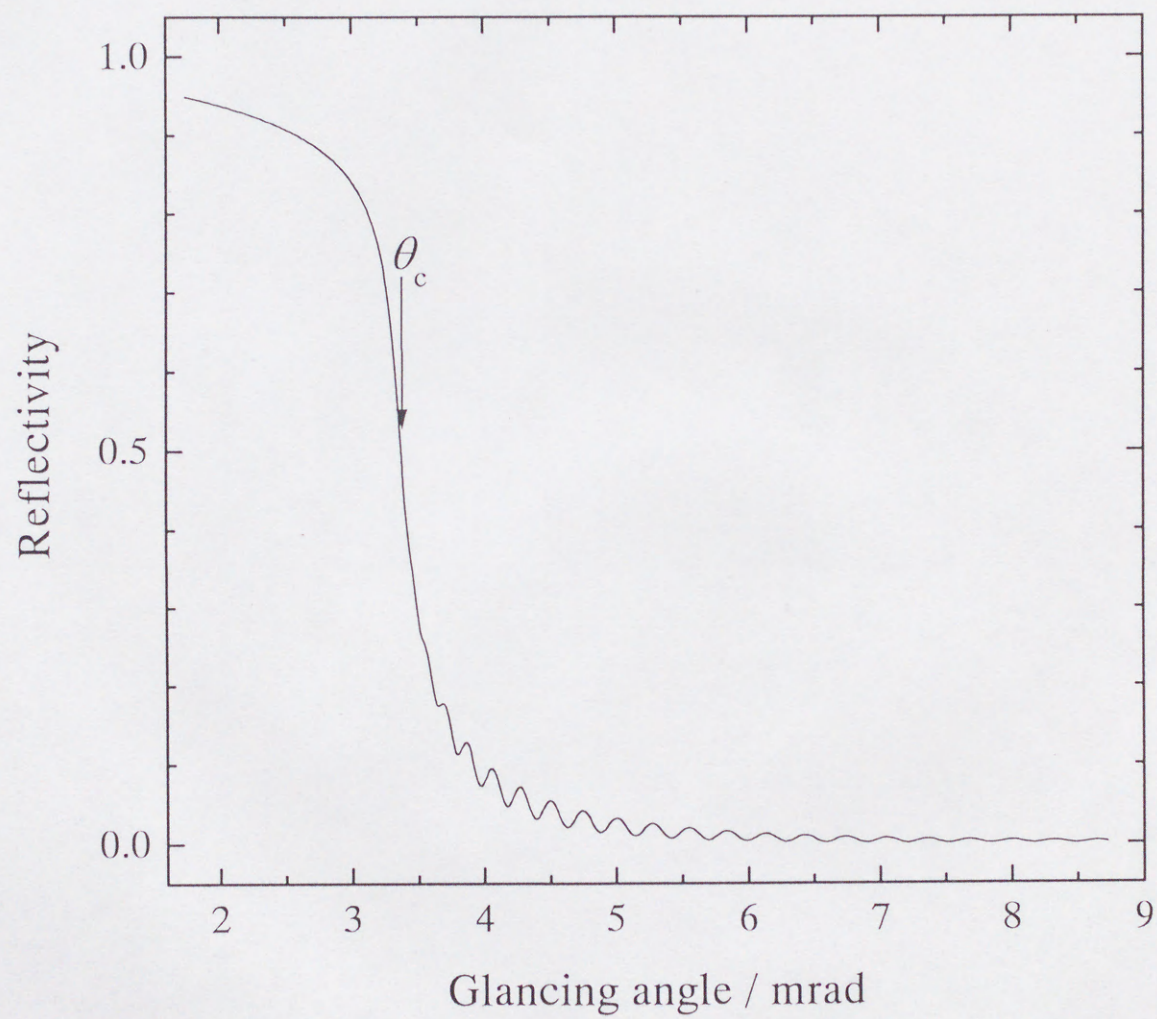


図2-2 Cu(100nm)/Si sub.のX線反射曲線. (入射X線: Mo  $K\alpha_1$ )



## 2.2 X線の侵入深さと斜入射X線散乱法の原理

全反射条件下でX線は深さ方向に強度が指数関数的に減衰し、試料内にごくわずかしかり込まない。この減衰波はエバネッセント波と呼ばれており、斜入射X線散乱法はこのエバネッセント波を入射X線に利用するX線散乱法である。本節ではこのエバネッセント波の侵入深さ、ならびに侵入深さ変化に伴う散乱強度変化について述べる。

視斜角でのX線の試料表面への侵入深さ  $D(\theta)$  は次式で表される<sup>3)</sup>。

$$D(\theta) = \frac{\lambda}{4\pi p} \quad (2-17)$$

ここで、

$$p^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\theta_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2 + \theta_c^2 - \theta^2} \quad (2-18)$$

となる。図 2-3 は Si 表面に視斜角でX線を入射したときのX線の侵入深さを計算した例である。全反射条件下におけるX線はエバネッセント波となり、その侵入深さは数 nm から数百 nm で非常に浅いことがわかる。この条件下でX線散乱測定を行うことでバックグラウンドとなる基板物質からの散乱X線を小さくすることができ、この点に、表面・薄膜に対し感度が優れている理由の1つがある。

X線の侵入深さは試料への入射角に依存し大きく変化するが、同時にX線の散乱強度も大きく変化する。例えば、深さ方向 (z-direction) に濃度分布  $c(z)$  を持つ表面物質からのX線散乱強度は次のように与えられる<sup>4)</sup>。

$$I(\theta) \propto G(\theta) |E_0^2(\theta)| \int_a^b c(z) \exp\left(-\frac{z}{D(\theta)}\right) dz \quad (2-19)$$

ここで

$$E_0^2(\theta) = \frac{4\theta^2}{(\theta + q)^2 + p^2} \quad (2-20)$$

$$q = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\theta_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2 - \theta_c^2 + \theta^2} \quad (2-21)$$

である。 $E_0$  は表面における電場強度を表し、 $G(\theta)$  はジオメトリ因子を表している。X線散乱強度の入射角依存性について Cu 薄膜を例に計算を行った結果を図 2-4 に示



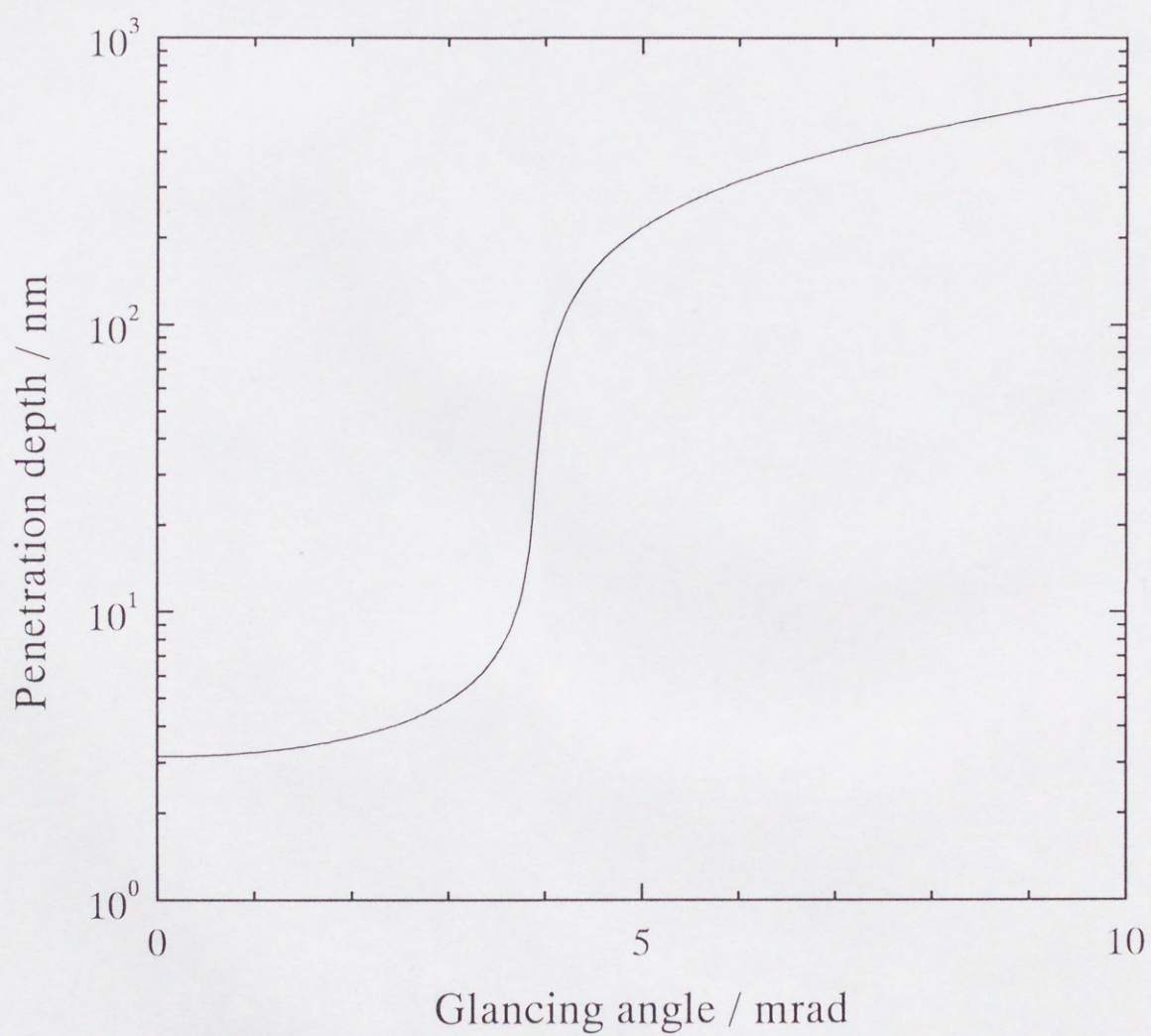


図2-3 全反射臨界角近傍におけるX線の侵入深さ.  
Si表面にCu K $\alpha$ 線が入射した場合.



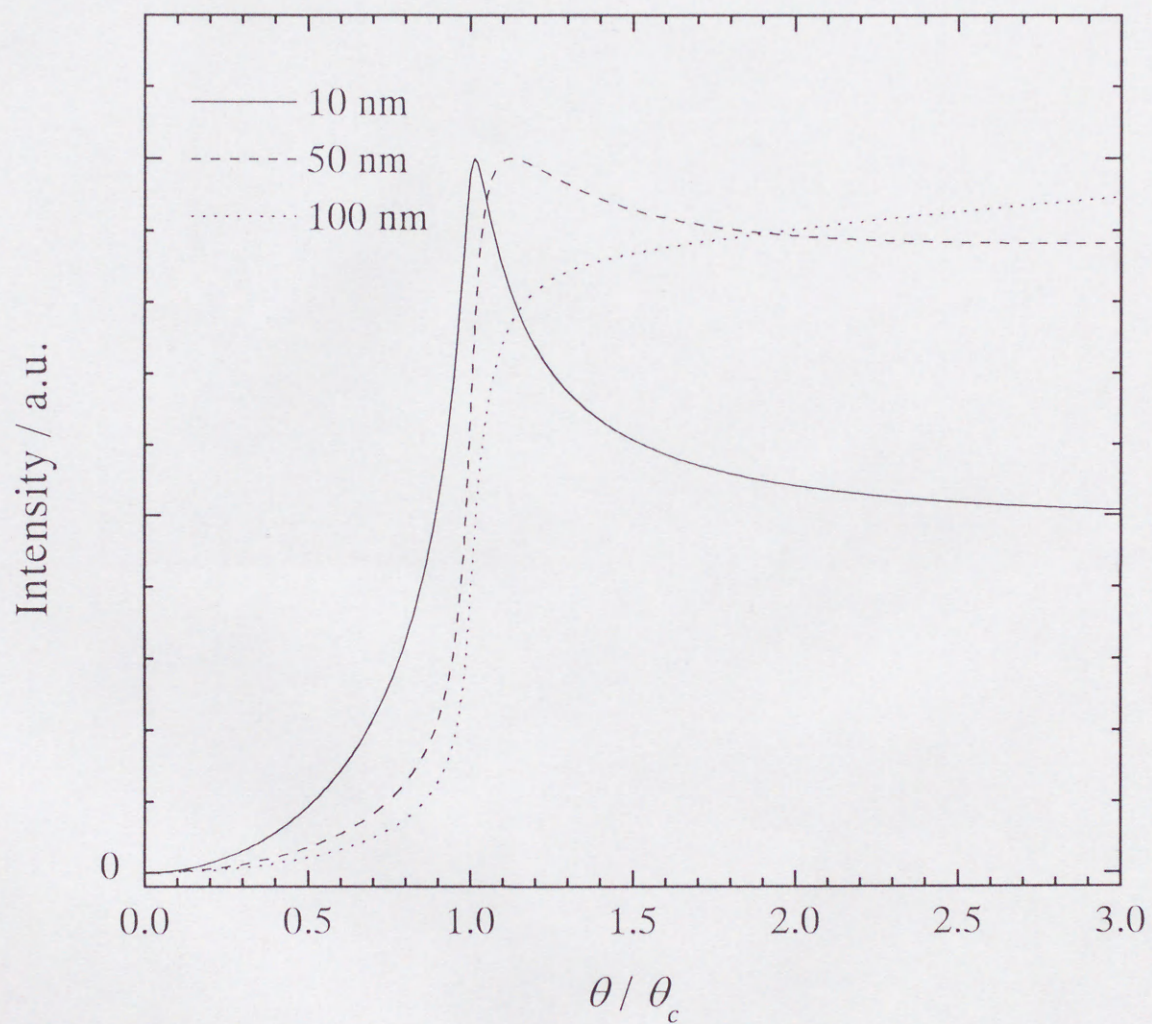


図2-4 X線散乱強度の視斜角における入射角依存性.  
 薄膜は深さ方向に均一 ( $c(z)=\text{const.}$ ) とし, X線 ( $\text{Mo K}\alpha_1$  線) がCu薄膜に入射する場合, 10nm (実線), 50nm (破線), 100nm (点線) の膜厚について示す.



す。薄膜の膜厚が小さい場合、散乱強度は全反射臨界角近傍で最大ピークがあらわれ、高角側では強度が一定になる。表面・薄膜物質のX線回折測定ではその散乱断面積が小さいことから、散乱強度が弱いことが問題となるが、全反射臨界角近傍でX線散乱測定を行うことにより比較的高強度の散乱強度を得ることが可能になる。このメリットは、前述のX線の侵入深さに関するメリットとも合わせて斜入射X線散乱法の表面敏感性が優れていることを理論的に特徴づけている。なお、薄膜の膜厚の増加に伴い、X線全反射臨界角近傍にあらわれるピークは小さくなり、例えば厚さが100 nm以上の場合ピークは消滅し、広角側で散乱強度は漸近的な増加を示すことがわかる。



## 参考文献

- 1) E. Matsubara and Y. Waseda : Sci. Rep. RITU, A **35** (1990) 34.
- 2) L. G. Parratt : Phys. Rev., **95** (1954) 359.
- 3) M. F. Doerner and S. Brennan : J. Appl. Phys., **63** (1988) 126.
- 4) M. F. Toney, T. C. Haung, S. Brennan and Z. Rek : J. Mater. Res., **3** (1988) 351.



## 第3章

### 液体表面・液体／液体界面構造解析用 斜入射X線散乱装置の開発



### 3.1 緒言

種々の液体表面や液体／液体界面の構造に関する情報は、表面近傍における組成比がバルクの値から著しくずれる表面分離や相分離現象を化学的に解明する上で不可欠である。また、電気化学反応や触媒作用を制御する技術的課題にとっても重要な基礎情報である。従来、これら液体表面、液体／液体界面に関する情報は主に熱力学的に得られたデータ、あるいはモデルによる理論的考察<sup>1)4)</sup>により得られている。しかし、これらの情報からその構造に関する情報を得るには困難が伴う。さらに、これら表面・界面の構造を直接観察するには適当な方法がなく、液体の表面、特に液体／液体界面の構造解明に関する測定はほとんど行われていない。このため液体表面、液体／液体界面に関する構造情報の絶対量は極めて不十分であるのが現状である。

斜入射X線散乱法は種々の物質の表面構造解析法として用いられ、例えばX線反射率法からは各種表面・薄膜の膜厚、密度、表面ラフネス等が評価されている。また、斜入射X線回折測定により種々の表面物質の結晶構造が解明されている。近年では、液体表面へのX線反射率法の応用も進められており、実際に水<sup>5)</sup>、有機溶媒<sup>6)</sup>、液晶<sup>6)8)</sup>あるいは水銀<sup>9)</sup>についてX線反射曲線が測定され、表面ラフネス、電子密度分布などの情報が得られている。よって、液体表面・液体／液体界面について斜入射X線散乱法を行うことで未解明の点が多い液体表面、液体／液体界面の構造が明らかにされることが期待できる。これらの現状を踏まえ、本研究では実験室規模のX線光源を利用した液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置を新たに開発した。

本章では新たに開発した液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の概要を示し、いくつかの測定例と共に、この装置の性能評価結果を示す<sup>10)11)</sup>。



### 3.2 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の構成

液体表面ならびに液体／液体界面用に斜入射X線散乱装置を開発する場合、試料が液面であるためX線の入射角、出射角の制御が試料回転により行えないという困難が伴う。この点を解決するには液体用の斜入射X線散乱装置は液面を基準にしてX線の入射角、出射角を制御するシステムを考案する必要がある。一般に液体表面のX線散乱測定装置には $\theta$ - $\theta$ 型ゴニオメーターが用いられているが、本装置は液面の面内散乱も測定することも目的としているため、 $\theta$ - $\theta$ 型ゴニオメーターに面内散乱測定用のゴニオメーターを組み合わせて取り付けことは装置の構成上難しい。

ところで、測定に利用するX線の入射角はせいぜい 10 mrad 程度までであり、光源の発散X線の発散角に比べかなり小さい。そこで、ターゲットからの発散X線をスリットと試料の上下動により液体表面への入射角を制御するシステムを新たに考案した（図 3-1 参照）。このコンセプトをもとに開発した斜入射X線散乱装置の模式図およびその概観図をそれぞれ図 3-2、図 3-3 に示す。

X線の試料への入射角（ $\alpha$ ）の制御は2つのスリット  $S_1$ ,  $S_2$  の上下動によって行い、この上下動は2つの Z-ステージ（ $Z_1$ ,  $Z_2$ ）により制御する。また、試料は Z-ステージ（ $Z_3$ ）上にあり、 $Z_3$  の上下動により試料中心にX線が入射する仕組みになっている。同様に、反射X線あるいは散乱X線の出射角（ $\alpha'$ ）は Z-ステージ（ $Z_4$ ,  $Z_5$ ）によって制御されたスリット  $S_4$ ,  $S_5$  の上下動により行う。これらの Z-ステージ（神津精機：ZA07-02）はステッピングモーター駆動であり、その最小ステップが 0.25  $\mu\text{m}$  である。この機械精度から得られる  $\alpha$ ,  $\alpha'$  の角度制御はそれぞれ、 $1.4 \times 10^{-3}$  mrad,  $0.63 \times 10^{-3}$  mrad 単位であり、高い角度分解能を必要とするX線反射率測定にも十分に対応できる。なお、これら Z-ステージによる入射角、出射角の制御の詳細については Appendix 2 に記す。

X線光源には 18kW 回転陽極型X線発生装置（理学電機：Rotaflex RU-300）を利用し、ターゲットには Mo を用いた。なお線源には高輝度X線を必要とするため、陰極のフィラメントには焦点サイズがファインフォーカスのフィラメントを用いた。入射X線に用いる Mo  $K\alpha$  線（ $\lambda=0.071$  nm）は Ge 440 単結晶チャンネルカットモノクロメータにより単色化した。光源からの発散X線の強度分布のを調べるため 0 mrad



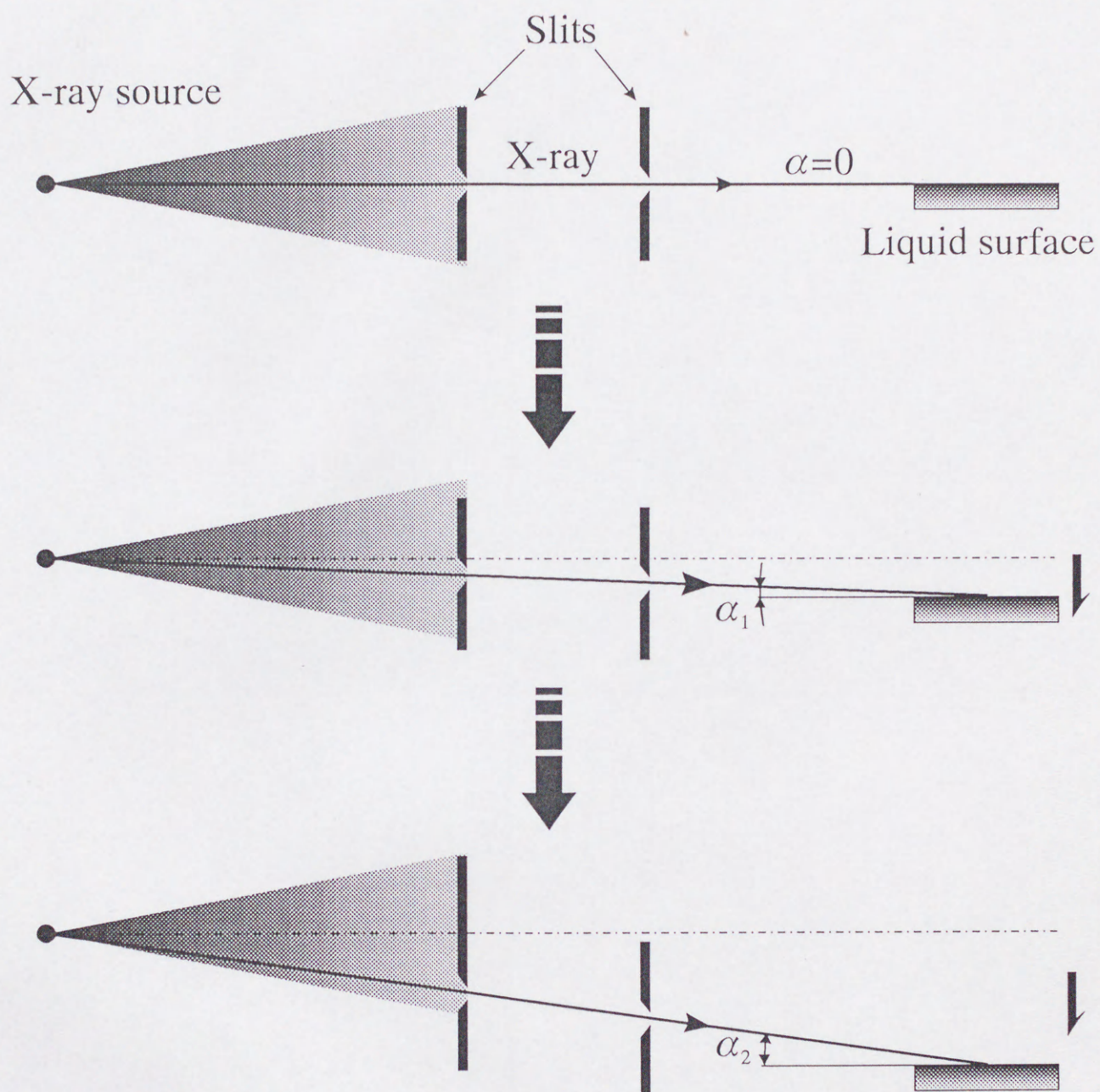


図3-1 液体表面用に考案した斜入射角での入射角制御システム.



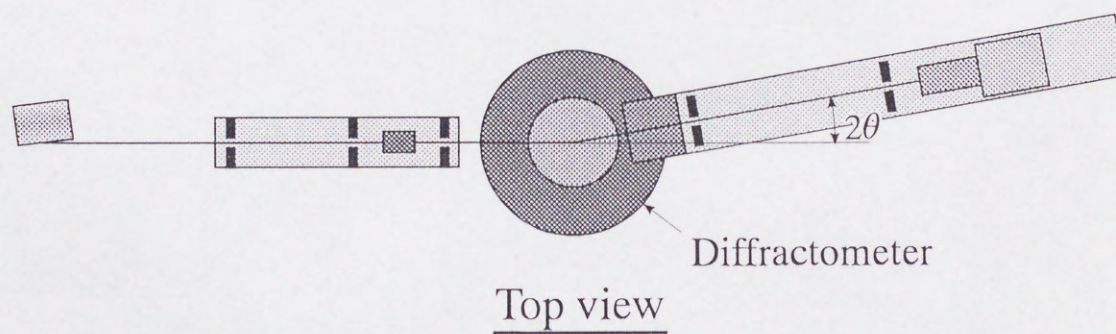
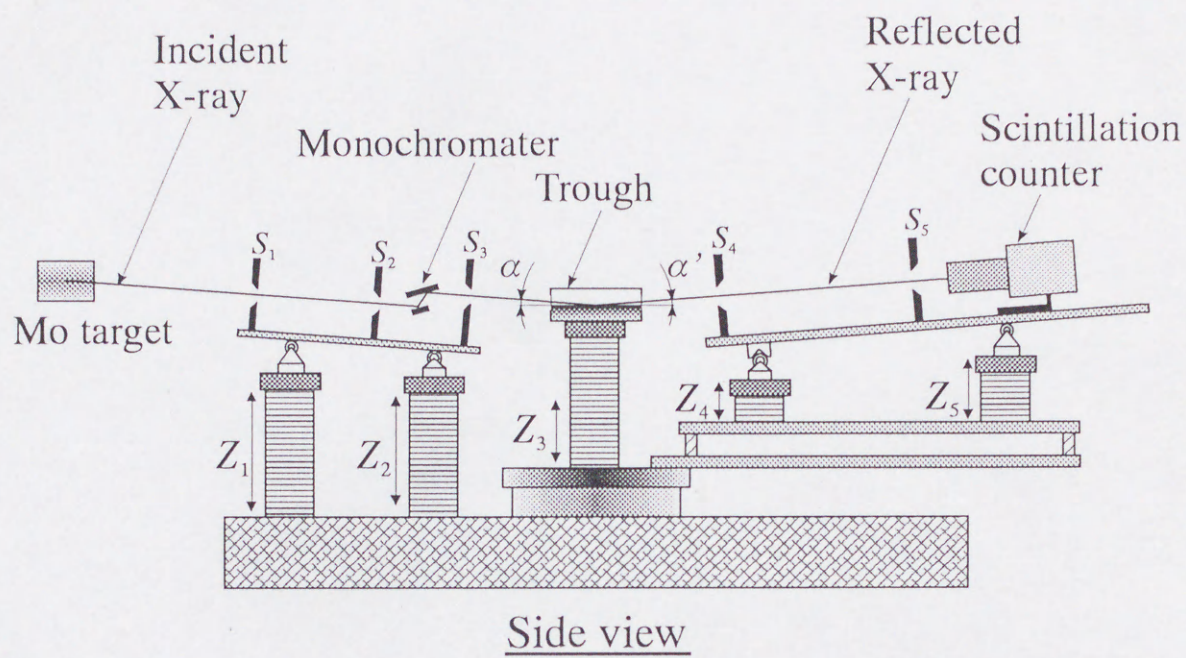


図3-2 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の概略図.



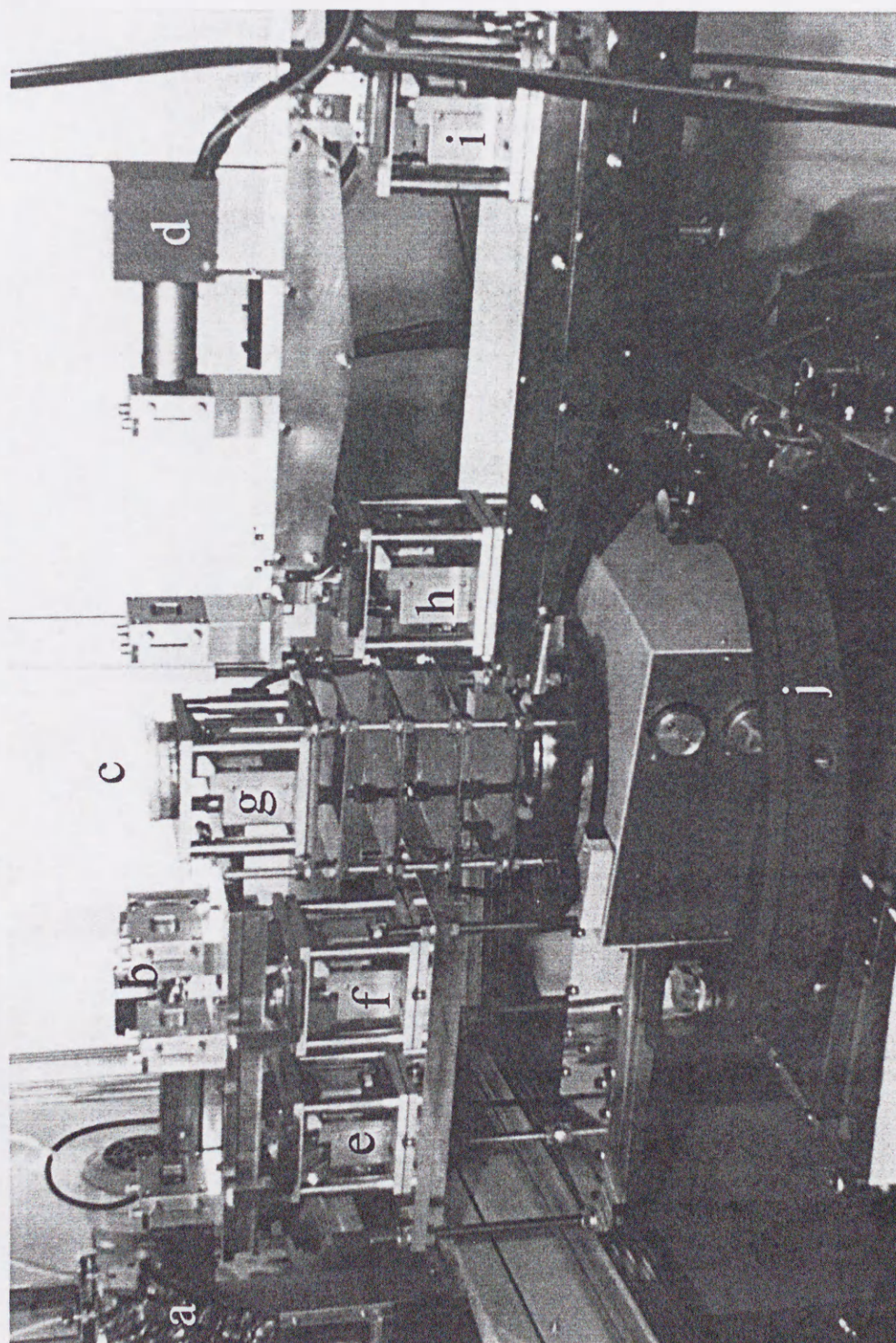


図3-3 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の装置概観図。  
a:回転対陰極X線発生装置, b:モノクロメーター, c:液体試料, d:カウンタ  
e~i:Z-ステージ, j:ディフラクトメーター



から 12.2 mrad まで入射角を変え、X線強度を測定した結果を図 3-4 に示す。光源からの発散X線は、本装置で利用する角度範囲（ $\sim 10$  mrad）ではほぼ均一な分布を持つことが確認できる。

また、スリット ( $S_4, S_5$ )、Z-ステージ ( $Z_4, Z_5$ )、X線検出器をのせたアームはゴニオメーター（理学電機製）上にあり、液面からの散乱X線を検出できる仕組みになっている。散乱X線の検出にはシンチレーションカウンター（理学電機製）を用い、散乱X線のシグナルは Amplifier (ORTEC 575A) を通して Single channel analyzer (ORTEC 550A) に送られ、GPIB interface を持つ Counter/timer (ORTEC 996) を通してコンピューター (NEC : PC-9801) に送られる仕組みになっている。なお、Single channel analyzer および Counter/timer はそれぞれ 2 台設置しており、同時に 2 つの異なるエネルギーを持つ信号を測定できるように工夫した。エレクトロニクスの概略図を図 3-5 に示す。また、個々の Z-ステージならびにゴニオメーターはモータードライバならびにコントローラーボードを介してコンピューター制御する機構とした (図 3-6)。なお、斜入射角のX線散乱測定では液体表面の振動が問題となるため、本装置は防振台上に設置し、さらに他の装置と床の間には防振ゴムを積層した。



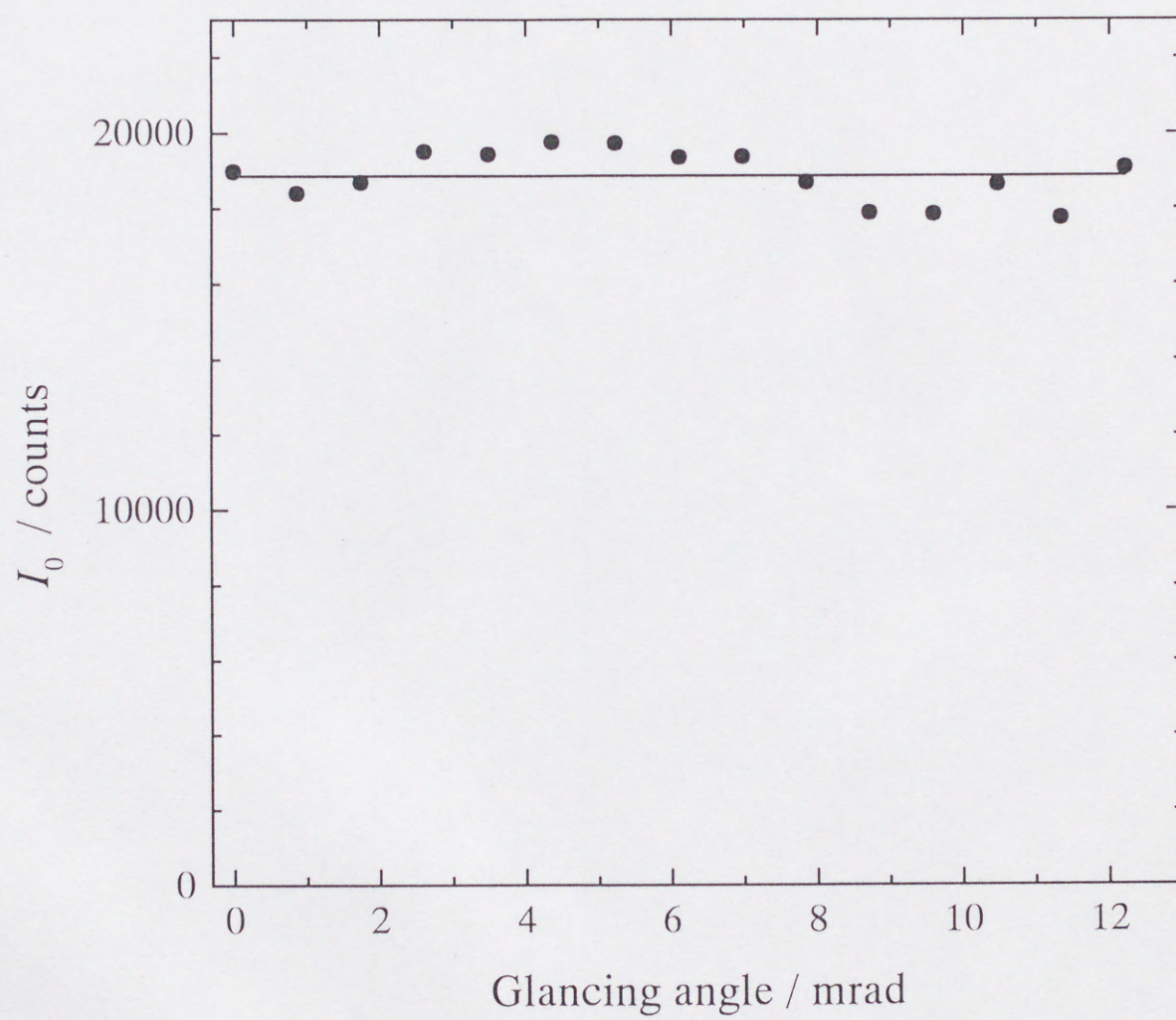


図3-4 入射X線強度の角度分布.



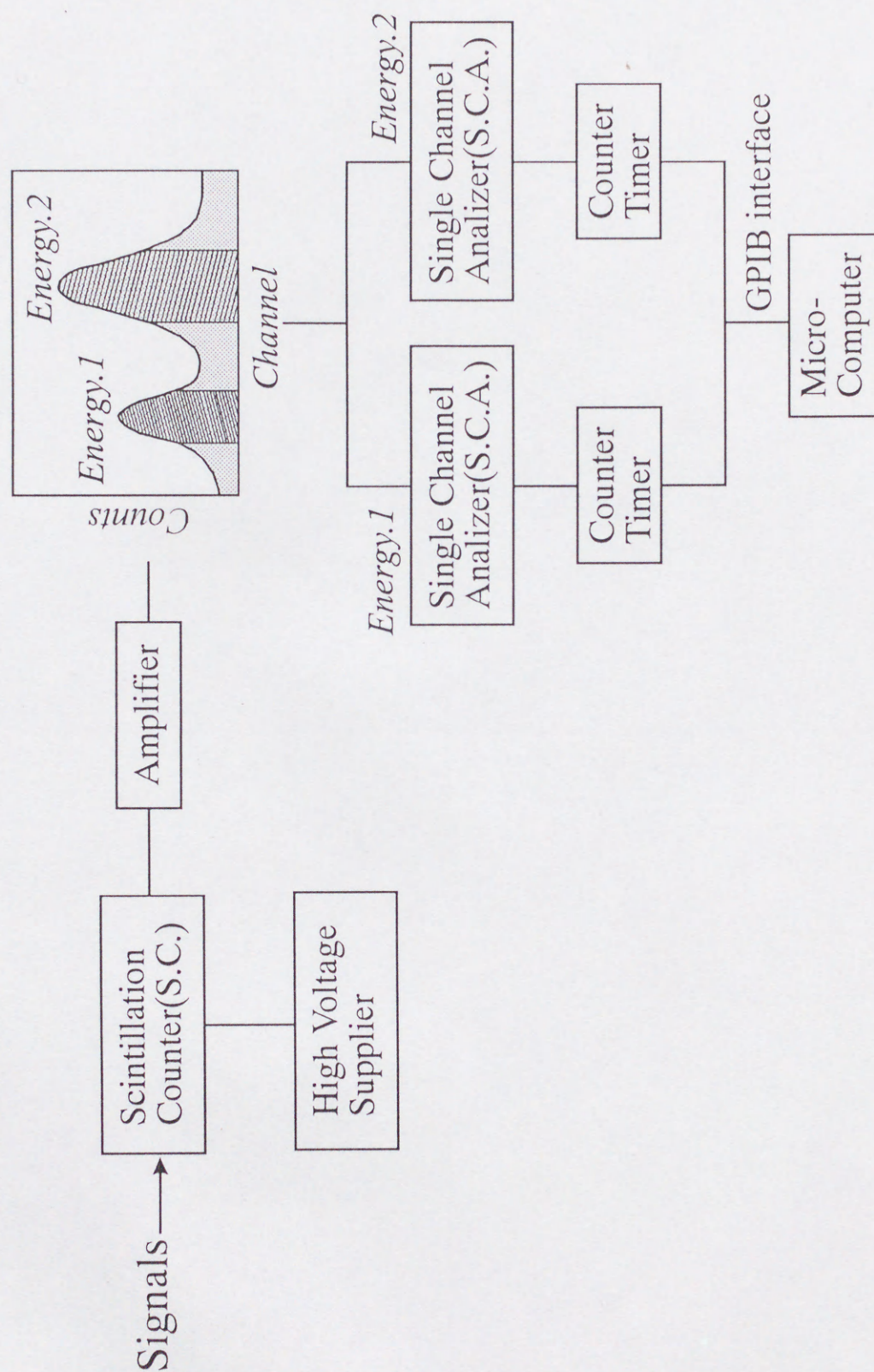


図3-5 X線検出に関するエレクトロニクスの概略図.



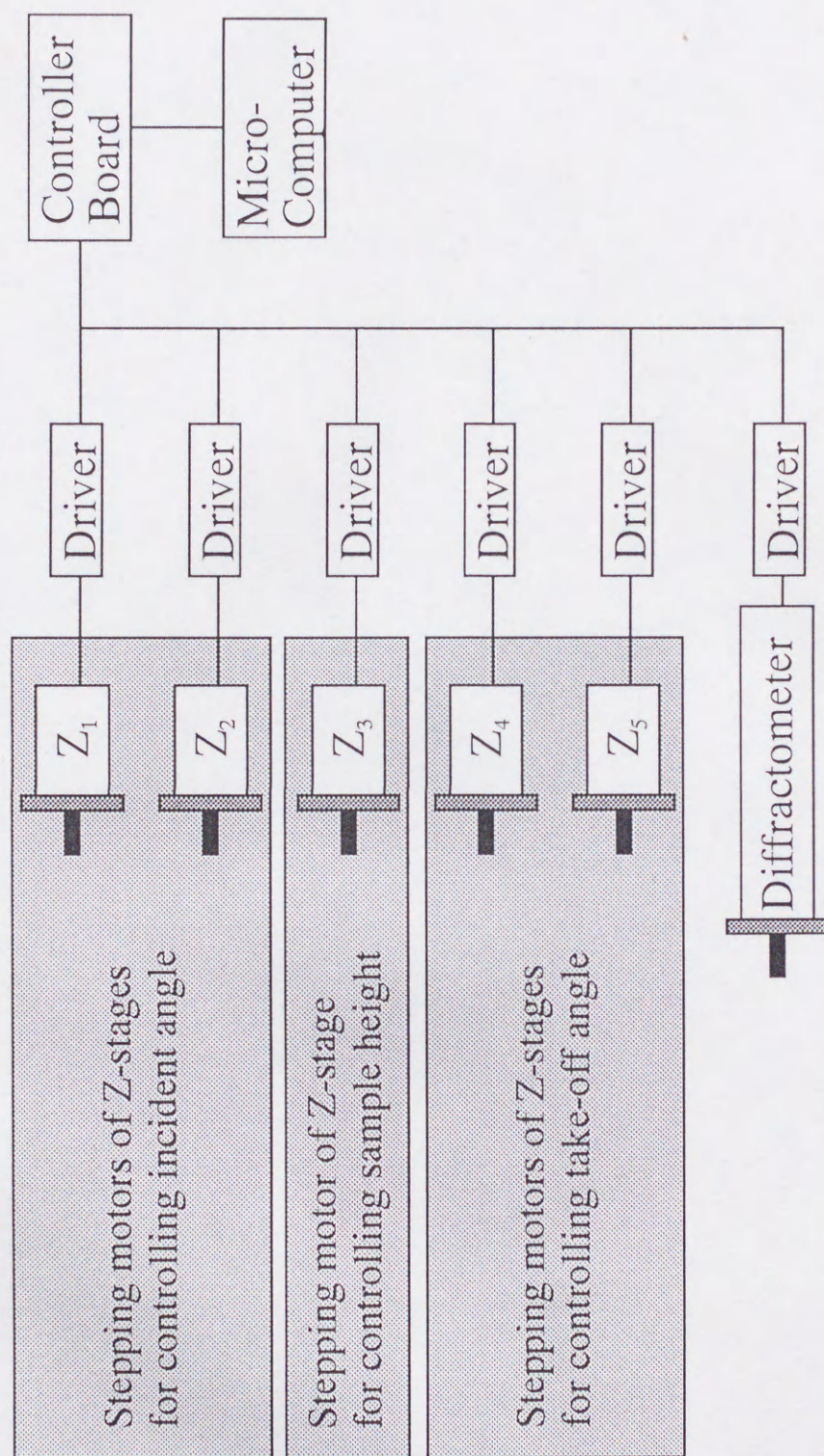


図3-6 X線の入射角，出射角および散乱角制御に関するエレクトロニクスの概略図．



### 3.3 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の性能評価

#### < 固体試料による評価 >

通常利用されるX線散乱装置ではX線の入射角，出射角の制御はゴニオメーターの回転動作により行われている．一方，本研究で開発した斜入射X線散乱装置による入射角，出射角の制御は，図 3-1 に示すスリットの上下動による新しいシステムを用いている．よって，この装置による角度制御の信頼性・精度は予め評価する必要がある．そこで，新たに考案した角度制御システムの評価を行うため，固体表面用に開発された斜入射X線散乱装置（5.2.1 節参照）と液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置とを用い，固体薄膜試料からのX線反射率を測定し，両結果の比較から角度精度，分解能について評価した．

試料には Si wafer 上にスパッタリングで作製された  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜を用いた．なお，薄膜は約 100 nm の膜厚で積層されている．図 3-7 に  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (100 nm)/Si substrate のX線反射曲線を示す．固体表面用の装置と新たに開発した装置から得られたX線反射曲線の全反射臨界角は同じ 2.7 mrad に位置しており，新たに開発した装置が入射角，出射角を正しく制御していることを立証している．

高角側に見られる振動構造を比較すると，液体用の装置から得られたプロファイルの振動構造は従来型の装置で得られた結果に比べ不明瞭である．液体用の装置はX線の吸収が激しい液体／液体界面におけるX線反射率測定を想定しており，高強度の入射X線を得るためにスリット幅は固体用の装置に比べ大きくしている．このため液体用に開発した装置が，高分解能を必要とする微細な振動構造を明瞭には再現していない．液体用に開発した斜入射X線散乱装置でも，スリットを絞ること原理的には分解能を上げることは可能である．ただし，液体表面あるいは液体／液体界面での測定では，このような微細な振動構造はあらわれないため，今回得られた分解能でも十分と言える．

#### < 液体試料による評価 >

固体薄膜のX線反射率測定から，新たに開発した装置が十分な精度で入射角・出射角の制御を行うことが可能であることが確認できた．そこで，次に液体表面にお



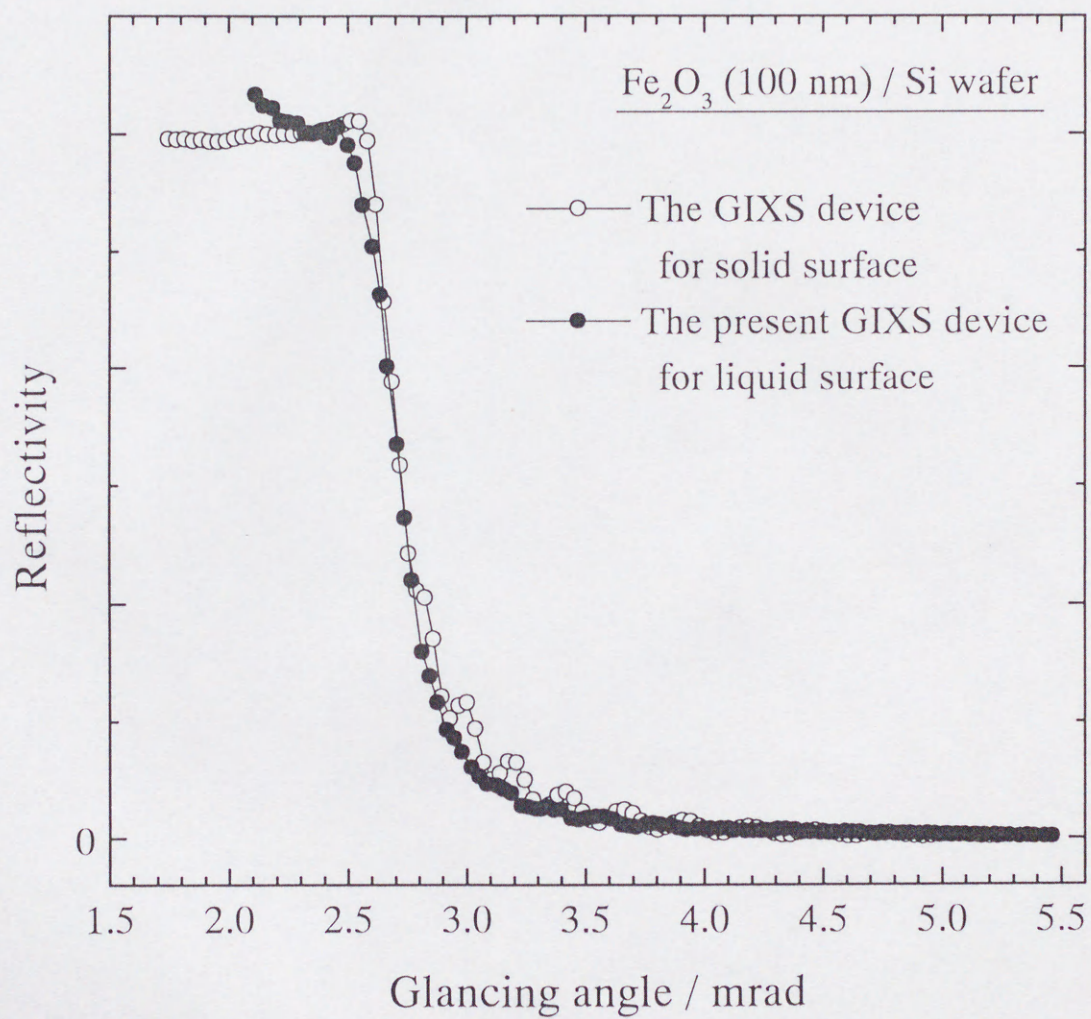


図3-7  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (100nm)/Si sub.から得られたX線反射曲線。  
 白丸が固体用に開発された斜入射X線散乱装置を用い、黒丸が液体用に開発した装置を用い測定した結果をあらわす。



けるX線全反射現象の確認を目的とし、水表面のX線反射率測定を行った。

セルには直径 8cm のシャーレを用い、シャーレのX線パスにあたる部分にはカプトンフィルムをX線窓として用いた。測定は室温 (298K) にて行った。この条件で得られたX線反射曲線を図 3-8 に示す。また、この測定で得られた結果の妥当性を確認するため、Braslaw らにより測定された水自由表面のX線反射曲線<sup>5)</sup>も破線で示してある。なお、Braslaw らの測定は波長が 0.1529 nm のX線を用いて行っているため、今回用いた波長 (0.071 nm) に換算した。全反射臨界角は両プロファイル共に 1.26 mrad に現れ、2つの曲線が一致していることから、今回開発した装置は液体表面のX線反射率測定用として、十分機能を果たすことが確認できる。ただし、本測定で得られたプロファイルでは全反射臨界角近傍での反射率の変化がBraslaw らの得た結果に比べ、若干シャープさに欠ける。これは測定に用いたセルの大きさに起因した液面の曲率の問題によると考えられる。この結果を参考にし、次節に示す水銀自由表面、水／水銀界面でのX線反射率測定では水銀表面に平面が形成されるのに十分な大きさのセルを用い、測定を行った。



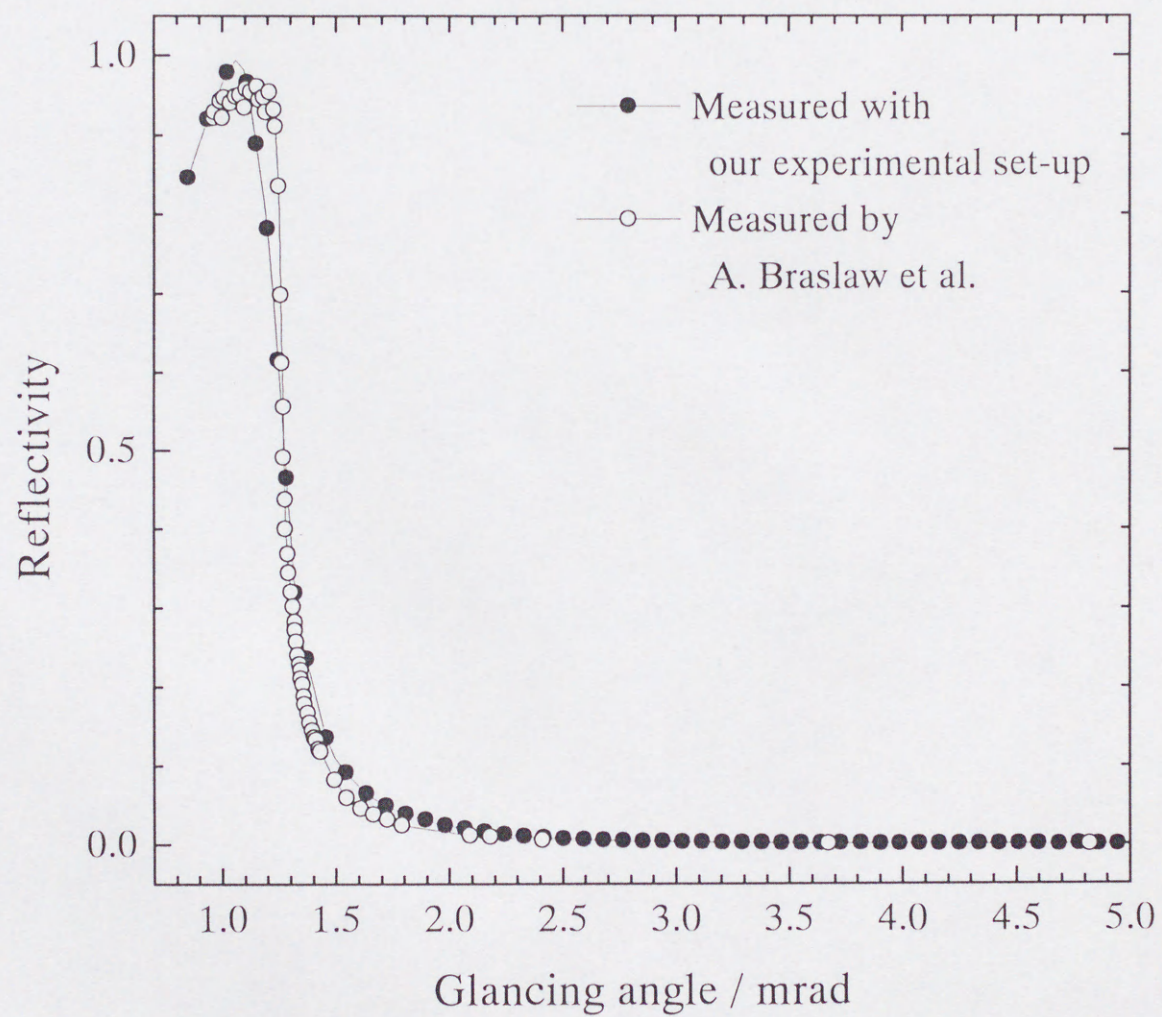


図3-8 水自由表面から得られたX線反射曲線.  
黒丸が本研究で開発した装置により得た結果, 白丸がBraslawら<sup>7)</sup>による結果.



### 3.4 X線反射率法による水銀表面および水／水銀界面の評価

分極性界面を有する液体水銀については古くから様々な研究がなされている。特に溶液と接する界面で生じる反応・現象は、その示す性質がバルク領域よりむしろ溶液と接する界面領域の物性が支配すると考えられており、例えば、液体／水銀界面の構造については電気2重層などのいくつかのモデル<sup>1)4)</sup>が提案されている。しかしながら、実験的にこの液体／水銀界面の構造を直接観察した例は極めて少なく、情報の絶対量は十分とはいえない状況にある。

このような現状に対し、X線反射率法は液体表面あるいは液体／液体界面の構造を直接観察できる数少ない手法の1つと言える。そこで、本節では水銀自由表面ならびに、代表的溶媒である水と接したときの水銀表面のX線反射率測定を行った結果について示す。

#### <水銀自由表面>

図 3-9 に水銀自由表面からのX線反射曲線を示す。四角で示したプロファイルが Mo K $\alpha$ 線( $\lambda=0.071$  nm)の反射曲線を、丸で示したプロファイルが $\lambda=0.142$  nm のX線で測定した反射曲線を示している。Mo K $\alpha$ 線は Ge (440)面で単色され、 $\lambda=0.142$  nm のX線は Ge (220)で白色X線から同時に単色化された低調波である。

全反射臨界角の位置から求められる水銀表面の密度は(2-10)式から  $13.4 \text{ Mg/m}^3$  となる。この値は水銀のバルクの値、 $13.5 \text{ Mg/m}^3$  に非常に近い値である。さらに  $0.142 \text{ nm}$  のX線から得られた反射曲線が示す臨界角の位置は Mo K $\alpha$ 線のちょうど2倍の位置に現れており、(2-10)式が示す臨界角が波長に比例するという関係を満足する。これらの結果は、新たに開発した装置がX線の入射角、検出角の制御が十分精度良く行われていることを実証している。なお、これらの実験曲線に対し、(2-16)式で表記される理論曲線のフィッティングを行い、十分に一致することが確認できた。この結果もまた本装置による液体表面でのX線反射率測定に十分な性能を有していることを実証している。

#### <水／水銀界面>

液体／液体界面でのX線反射率測定では、上層の液体がX線を著しく吸収するた



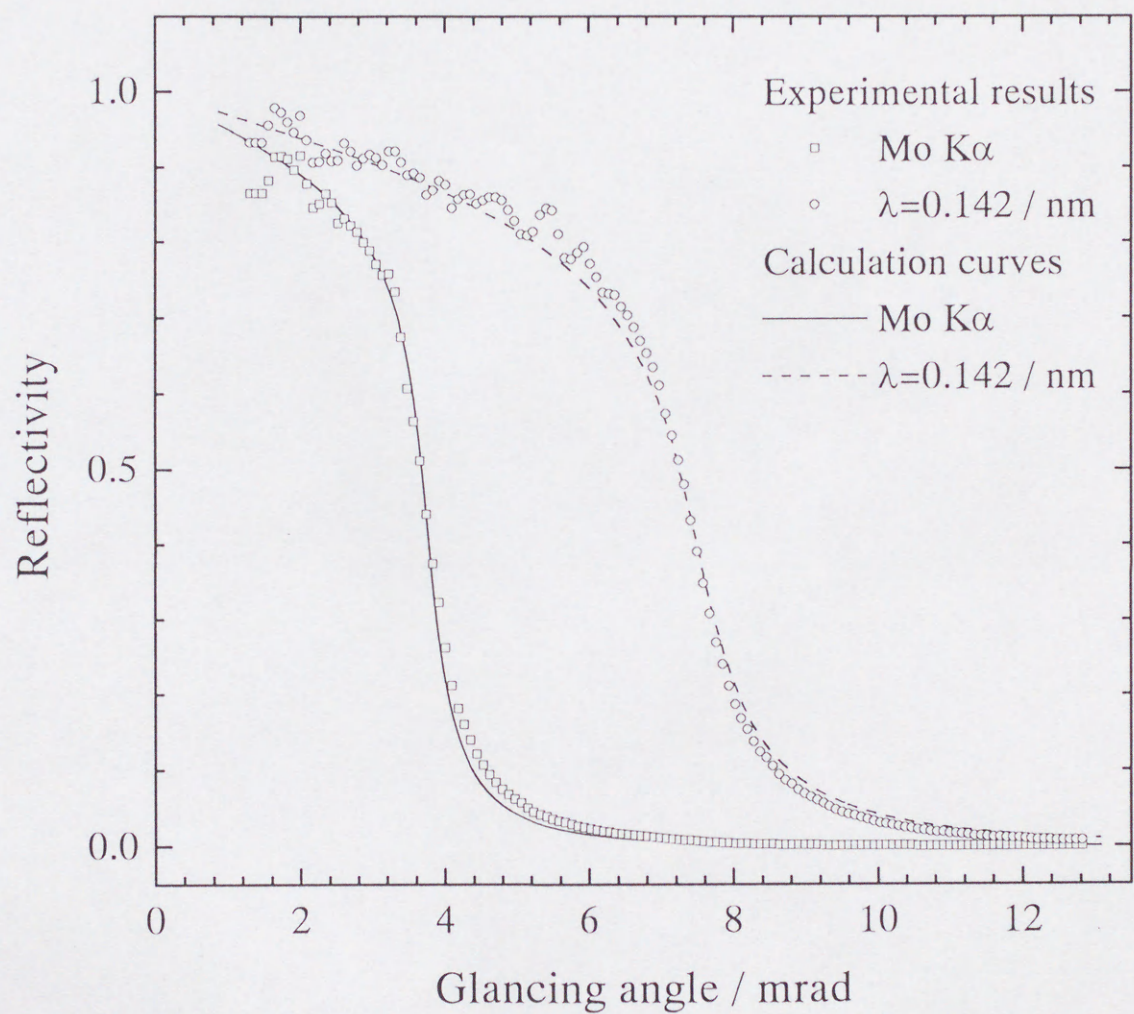


図3-9 水銀自由表面からのX線反射曲線。  
四角がMo Kα (0.071nm) , 丸印がMo Kαの倍波長 (0.142nm) のX線から得られた結果をあらわす。



め反射X線を十分な強度で測定できない。

水／水銀界面でのX線反射率測定の場合、X線は水により大きく吸収される。図 3-10 はX線が水を透過する際に生ずる強度変化を吸収係数から求めた結果である。例えば Mo  $K\alpha$ 線の場合、0.02 m の水をX線が透過することで約 1 桁、さらに 0.04 m 透過することで約 2 桁まで強度が減少する。水／水銀界面のX線反射率測定では水によるX線の吸収が次の理由により非常に大きくなり、実際の測定を極めて困難にしている。

- (1) X線反射率測定ではX線の入射角、出射角が非常に小さく、このため上層の水中のX線パスが長くなる。
- (2) 水銀表面の湾曲を防ぐため、比較的大きなセルを準備する必要がある、このことで水中のX線パスが長くなる。

これらの問題は水銀上の水の層を可能な限り薄くすることで解決できるが、水銀表面上を薄い水の層で一様に覆うことは困難である。そこで本研究ではこの問題に対し、水銀上の水をカプトン箔で覆い、その間に薄い水の層を作ることによって解決した。この場合、カプトン－水銀間のごく薄い間隙を水が毛細管現象により満たすため、水の層の厚さを一様に薄くすることができる（図 3-11）。

図 3-12 に水／水銀界面から得られたX線反射強度曲線を示す。0.071 nm (Mo  $K\alpha$ ) ならびに 0.142 nm の異なる波長のX線により測定したプロファイルをそれぞれ、黒丸および白丸で示す。Mo  $K\alpha$ 線のX線反射強度は 1.3 mrad 付近で急激に減少し、さらに 2 mrad 付近までゆるやかに減少している。また、予測されたように、0.142 nm の結果ではちょうど 2 倍の散乱角に同様な変化が認められた。この強度変化は水表面での反射率の変化に伴うものである。なお、図 3-8 の水表面でのX線反射曲線に比べ、図 3-12 のカプトンに覆われた水表面で測定したプロファイルはブロードな変化を示している。これは水表面がカプトンに覆われることで平面性が幾分失われたためと考えられる。図 3-12 の挿入図は Mo  $K\alpha$ 線のプロファイルを特に 4 mrad 近傍について一部拡大した図である。この図から、3.7 mrad 付近でX線反射強度の減少が確認できる。この強度減少は水／水銀界面での反射率の変化に伴うものであり、



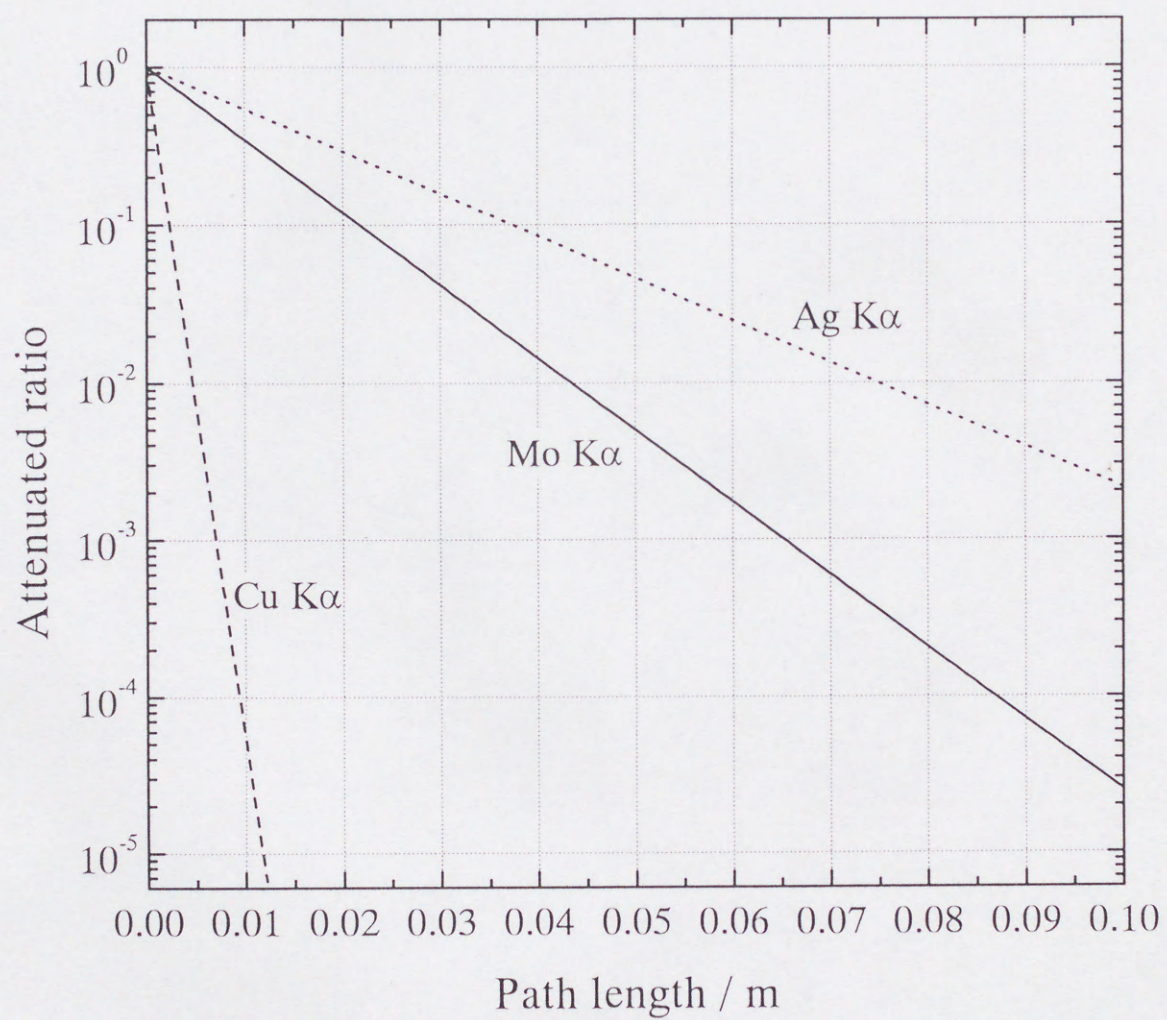


図3-10 水中のX線パスの長さとX線の減衰率の関係.



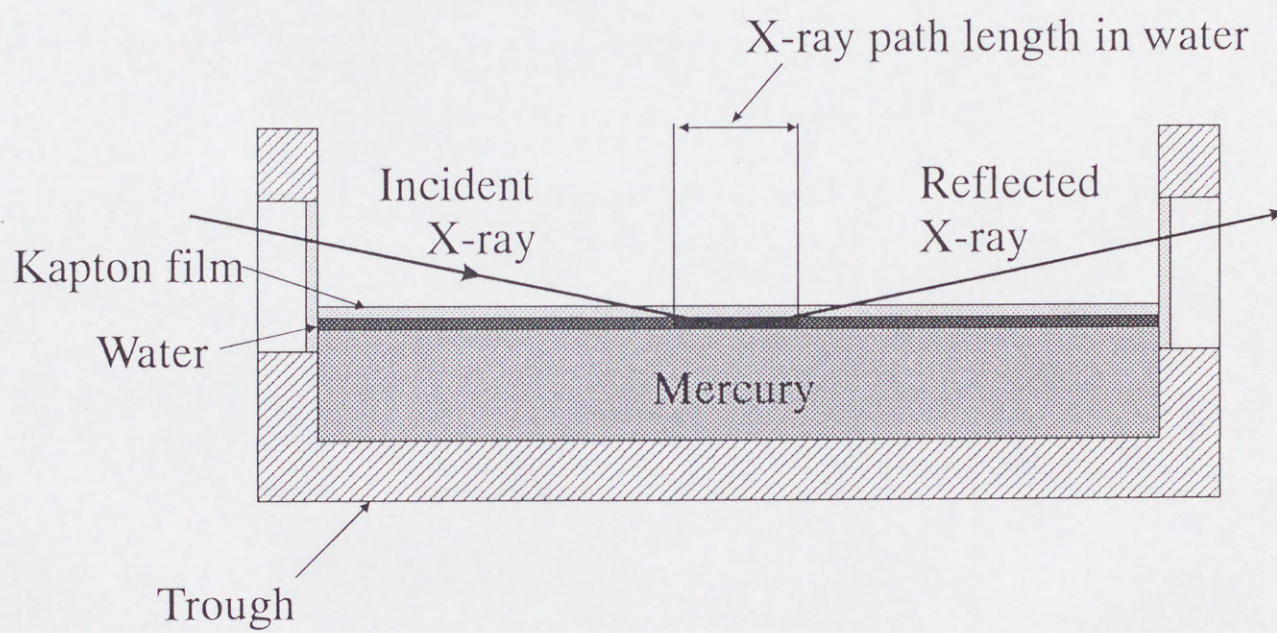


図3-11 水／水銀界面X線反射率測定用に考案したセルの模式図.



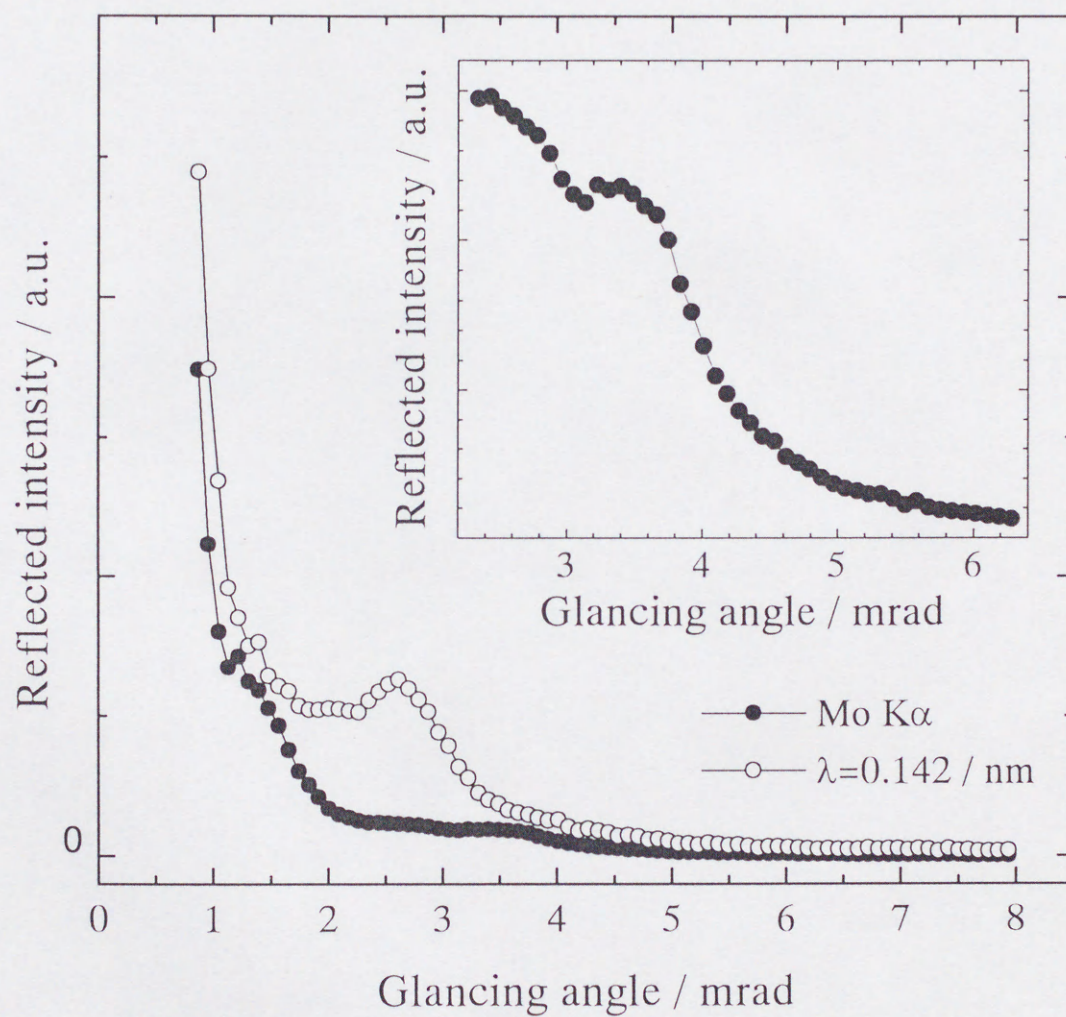


図3-12 水／水銀界面のX線反射強度曲線．挿入図は水銀の全反射臨界角近傍を拡大した図．



この全反射臨界角の位置は図 3-9 の水銀自由表面で得られたプロファイルの全反射臨界角と同位置にあらわれている。したがって、水銀の表面密度は水と接しても変化がないと判断できる。

以上の結果から水／水銀界面の密度情報とともに、新しく開発した斜入射 X 線反射装置を用いることによって液体／液体界面の X 線反射率測定が可能であることが確認できた。



### 3.5 小括

X線による液体表面・液体／液体界面構造解析を行うことを目的として、実験室規模のX線発生装置を利用した斜入射X線散乱装置を考案・開発し、装置性能、有意性について評価を行った。本章の研究において得られた結果をまとめると以下の通りである。

- (1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固体薄膜について、従来の固体用斜入射X線散乱装置ならびに液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置でX線反射率測定を行い、両測定結果の比較検討を行った。この結果、X線の入射角、出射角の角度制御が精度良く行われていることが確認できた。
- (2) 液体表面に関する測定例として、水および水銀の自由表面のX線反射率測定を行った。この結果から、新たに開発した装置で液体表面のX線反射率測定が可能であることを確認した。また、理論曲線との比較から水銀表面の密度を求めることができた。
- (3) 液体／液体界面のX線反射率測定は液体によるX線の吸収という問題のため、従来困難とされてきた。今回測定を行った水／水銀界面のX線反射率測定では、水銀上の水を水銀とカプトン箔とで挟み込むことで薄くし、水中のX線パスを短くした。このことで、水によるX線吸収を低く抑えることが可能になり、水／水銀界面のX線反射率測定が可能となった。得られたX線反射曲線から、水と接した際の水銀表面密度は、その自由表面の表面密度と等しいことが明らかになった。

以上の結果から、新たに開発した斜入射X線散乱装置が液体表面あるいは液体／液体界面の構造解析に非常に有効であることが証明された。ただし、水／水銀界面のX線反射率測定に際しては、水をカプトン箔と水銀の間に挟めることで水によるX線の吸収を低く抑えたが、このことで、カプトン箔ならびに水による吸収が角度



変化に伴い一様でなくなり、理論曲線のフィティングが困難となった。このため、X線反射曲線から行った評価は全反射臨界角の位置から求めた表面密度の値にとどまっている。しかし、表面・界面に関し精密な議論をするためには理論曲線との比較は重要であり、別の方法で液体／液体界面のX線反射測定を行う必要がある。このような理由から次章では、本装置を用い、新たにエネルギー分散型X線反射率法による液体／液体界面の構造解析を行った結果について報告する。



## 参考文献

- 1) Paik. W, Genshaw M.A., Bockris J. O'M. : J. Phys. Chem., **74** (1970) 4266.
- 2) Murphy O.J., Pou T. E., Bockris J. O'M. : J. Electrochem. Soc., **131** (1984) 2785.
- 3) Smart N. G., Bhardwaj R.C., Bockris J. O'M. : Corrosion, **48** (1992) 764.
- 4) Bockris J. O'M. : Mater. Sci. & Eng., **53** (1982) 47.
- 5) A. Braslaw, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen and J. Boer : Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 114.
- 6) J. Als-Nielsen : Physica, **140A** (1986) 376.
- 7) P. S. Pershan, J. Als-Nielsen : Phys. Rev. Lett., **52** (1984) 759.
- 8) J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz : Phys. Rep., **246** (1994) 251.
- 9) S. A. Rice : Zeit. Physik. Chemie Neue Folge, Bd., **156** (1988) 53.
- 10) S. Sato, Masatoshi Saito, Eiichiro Matsubara, Yoshio Waseda : Sci. Rep. RITU, A, **42** (1996) 239.
- 11) S. Sato, Masatoshi Saito, Eiichiro Matsubara, Yoshio Waseda: Mat. Trans. JIM, **37** (1996) 1412.



## 第4章

### エネルギー分散型X線反射率法による 液体／液体界面構造解析



## 4.1 緒言

X線反射率法による表面・界面分析では物質表面の密度、薄膜の膜厚あるいは組成といった情報の他に、固体物質の表面・界面のラフネスの評価を行うことが可能である。表面にラフネスが存在する場合、ラフネスが存在しないときのX線反射率（Fresnel 反射率）に比べ、反射率は低下し、この反射率の低下からラフネスの大きさを求めることができる。X線反射率法におけるラフネスの解釈は深さ方向に密度、組成が連続的に変化する領域として扱っており、実際にこの方法で、薄膜や基板表面にある数Åから数十Åオーダーのラフネスの評価に成功している<sup>1)</sup>。この取り扱いが気体／液体界面における遷移領域の厚さ評価に可能であることから、近年、液体表面、例えば水、 $\text{CCl}_4$ などの液体表面が気相と接する際の遷移領域の厚さが求められている<sup>2)3)</sup>。

X線反射率法による気体／液体界面の遷移領域に関する取扱いは、液体／液体界面にも適用が可能である。したがって、液体／液体界面の遷移領域の構造評価が従来の分析手法で十分に評価しえないに現状において、X線反射率法は液体／液体界面の評価を行う数少ない有望な手法の1つと言える。このような背景がある一方で、X線反射率法による液体／液体界面の遷移領域の評価は上層の液体によるX線の吸収が非常に大きいという理由から、実際にはほとんど行われていない。近年になり、放射光の高強度X線を利用して水／油界面のX線反射率が求められ、その遷移領域の厚さについて評価した報告<sup>4)</sup>もあるが、放射光の強力線源を用いてさえも、X線の吸収が大きいことに起因する実験の困難さから、液体／液体界面の測定はほとんど行われていない。このことは、放射光を用いた測定でも困難とされる液体／液体界面でのX線反射率測定が、放射光に比べ数桁程度強度が小さい実験室規模のX線発生装置を用いた場合条件はさらに厳しく、事実上不可能とさえ言える。

前章では、固体、液体表面でのX線反射率測定から新たに開発した液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の十分な性能を確認し、さらに水／水銀界面でもX線反射率測定から、その界面密度を評価することに成功した。ただし、水／水銀界面におけるX線反射率測定では、水銀上の水をカプトン箔で挟めることにより薄くし、水によるX線の吸収を小さくしたため、水およびカプトンによるX線の吸



収を正確に見積もることができない。このため、理論曲線との比較は困難となり、X線反射曲線の評価は、全反射臨界角の位置といったスポット的な評価にとどまった。液体／水銀界面の構造に関し、詳細な議論を行うには理論曲線による評価が不可欠であり、よって、液体によるX線の吸収という問題に対し新たなブレイクスルーする方法を検討する必要がある。

ところで、一般に行われるX線回折法は単色X線を入射し、X線の試料への入射角・散乱角を走査して散乱強度を測定する方法である。この方法は一般に角度分散型X線回折法（Angle dispersive X-ray diffraction ; ADXD）と呼ばれる。ADXDとは逆に、X線の入射角・散乱角は固定し、散乱X線強度のエネルギー依存性を測定する方法がエネルギー分散型X線回折法（Energy dispersive X-ray diffraction ; EDXD）という。EDXDでは白色X線を入射X線として用い、散乱X線のエネルギースペクトルを測定する。EDXDはADXDに比べ検出器の分解能に依存して分解能が劣る点はあるが、角度走査をする必要がないぶん短時間で測定を行うことができる。

近年、EDXDが迅速分析に有効であることに着目し、イオン衝撃時の表面状態の動的観測にエネルギー分散型X線反射率法（Energy dispersive grazing X-ray reflectometry ; EDGXR）がChasonら<sup>9)</sup>により利用された報告がある。また、ごく最近では、EDGXRの迅速分析に視点を当てた試みもなされている<sup>9)</sup>。これに対して、筆者はEDGXRの特徴には迅速分析の他に、次に示す優れた点があることに着目した。

- 1) 角度走査の必要がないので、積算時間を十分に長く取れる。このため、微弱な散乱X線でも十分に評価が可能となる。
- 2) 白色X線を利用するため、その高エネルギー領域のX線を利用することができる。よって、X線の吸収が激しい系、つまり液体中でも散乱X線の測定が可能となる。
- 3) モノクロメーターを取り外すことができるため、モノクロメーターによるX線の減衰がなくなり、高強度の入射光が得られる。

これらのEDGXRの優れた特徴により、液体／液体界面におけるX線反射率法を行



う上での問題、つまり、X線の吸収の問題、また、それに伴う散乱X線の強度低下の問題を克服し、従来困難とされてきた液体／液体界面におけるX線反射率測定が可能になることが期待できる。

そこで、本章では液体／水銀界面における EDGXR 測定を行い、本手法の有効性の実証を行い、さらに界面構造について得られた新たな知見を示す。



## 4.2 エネルギー分散型X線反射率法の分解能評価

一般に行われている角度走査型のX線反射率法、つまり、角度分散型X線反射率法 (Angle dispersive grazing X-ray reflectometry ; ADGXR) は角度分解能に約  $10^2 \text{mrad}$  という非常に高い分解能を必要とする。この理由には全反射臨界角近傍で反射率がこの角度分解能のオーダーで急激に変化し、また、臨界角以上で現れる振動構造を再現するには、このオーダーの角度分解能を必要とするためである。

ところで、エネルギー分散型によるX線反射率測定が従来ほとんど行われなかった一因に、X線反射率法が非常に高い分解能を必要とする測定法である一方、エネルギー分散型がX線反射率測定に必要とする分解能を有していないという概念があるためである。この背景にはエネルギー分散型で測定を行う場合、半導体検出器のエネルギー分解能 (200eV 程度) に依存して、測定結果の分解能が悪くなる傾向があるためである。例えば、図 4-1 に示す ADXD および EDXD により測定した粉末 Si のX線回折パターン<sup>7)</sup>では、EDXD の回折ピークは ADXD の回折ピークに比べブロードであり、EDXD が ADXD ほど高い分解能を有していないことがわかる。このような理由から EDGXR の分解能について予め評価することは精密な解析を行う上で必須と言える。そこで本節では固体薄膜試料について、EDGXR に加え ADGXR を行い、両手法から得られた結果を比較することで、EDGXR の分解能について評価した結果を示す。



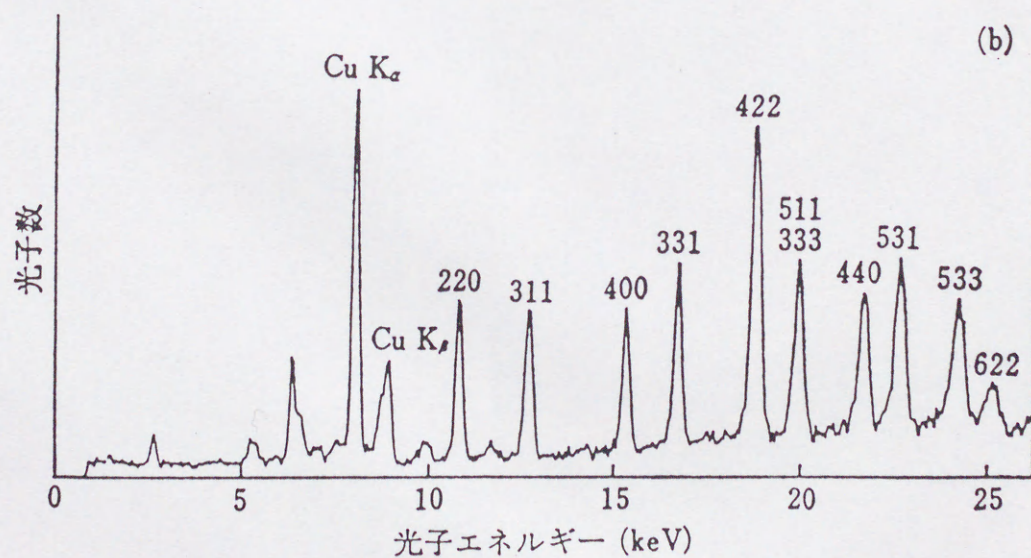
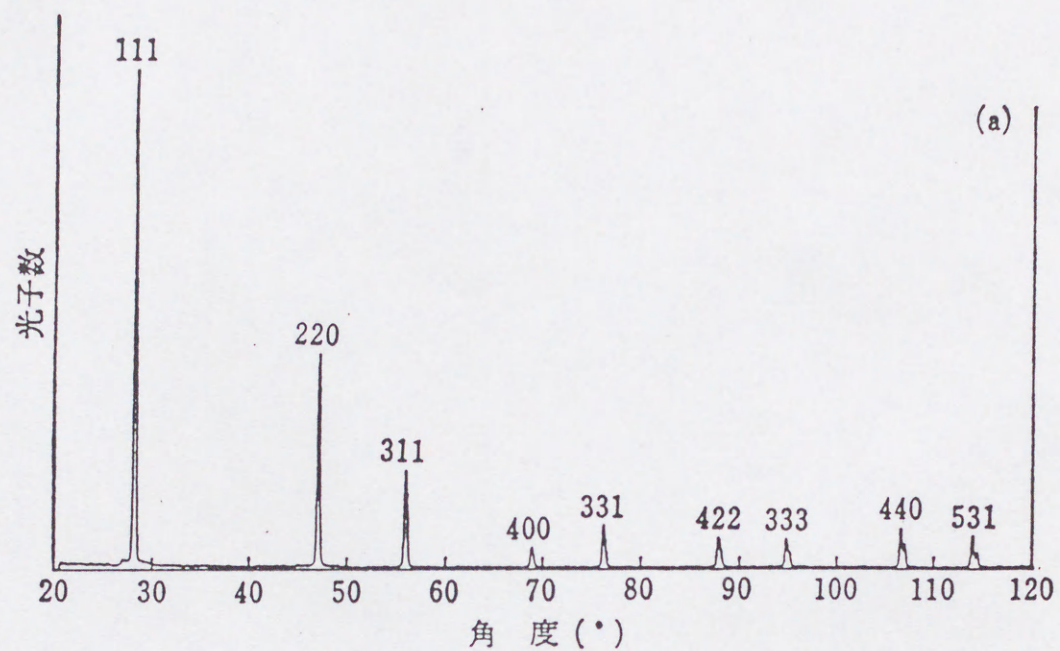


図4-1 粉末Siによる回折線<sup>7)</sup>. (a)ADX. X線管: Cu, X線発生装置: 30kV-20mA.  
 (b)EDXD. X線管: Cu, X線発生装置: 30kV-30mA, 測定時間: 1000sec. 角度 $2\theta=35.0^\circ$ .



#### 4.2.1 実験方法

試料には Si wafer 上にスパッタリングで作製された Ti 薄膜を用いた。薄膜の膜厚は約 100nm で積層されている。

ADGXR には、固体表面用の斜入射 X 線散乱装置を利用した(5.2.1 節参照)。ADGXR では入射光に Mo  $K\alpha_1$  線を用い、発散スリット、受光スリットのスリット幅は高角度分解能を得るため、それぞれ 0.1mm, 0.04mm とした。

EDGXR には、3.1 節で示した液体表面・液体／液体界面用斜入射 X 線散乱装置(図 3-2)を用いた。ただし、測定はエネルギー分散型で行うため、次の変更を装置に加えている(図 4-2)。

- ・入射 X 線は白色 X 線の連続 X 線を用いるため光源である X 線発生装置のターゲットにはタングステンを用いた。
- ・X 線の単色化が必要ないためモノクロメーターは取り外してある。
- ・X 線の検出には高エネルギーでも検出効率が良く、高いエネルギー分解能を有する Ge 半導体検出器を用いた。なお、検出器からのシグナルはアンプ(ORTEC972)を通して、マルチチャンネルアナライザー(SEIKO : MCA7200)で積算する仕組みになっている。

なお、スリット幅は  $S_1$ ,  $S_2$  を 0.04mm,  $S_3$  を 0.02mm とした。また、高計数率では検出器のパイルアップが生じ、バックグラウンドが増加するため、 $S_1$  と  $S_2$  の間にハイパスフィルター(Al 板(厚さ : 0.5mm))を用い、高強度の W L 線を含んだ低エネルギーの X 線を減衰させた。

EDGXR では全反射が生じるぎりぎりのエネルギー(全反射臨界エネルギー :  $E_c$ )は(2-10)式から

$$E_c = \sqrt{\frac{r_e N_A \rho}{\pi} \cdot \frac{\sum_i Z_i + f'_i(E)}{\sum_i A_i} \frac{hc}{\theta}} \quad (4-1)$$

とあらわすことができる。よって、X 線の入射角、出射角は検出器のエスケープの影響が小さいエネルギー範囲内(20keV 以上)に全反射臨界エネルギーが現れるよ



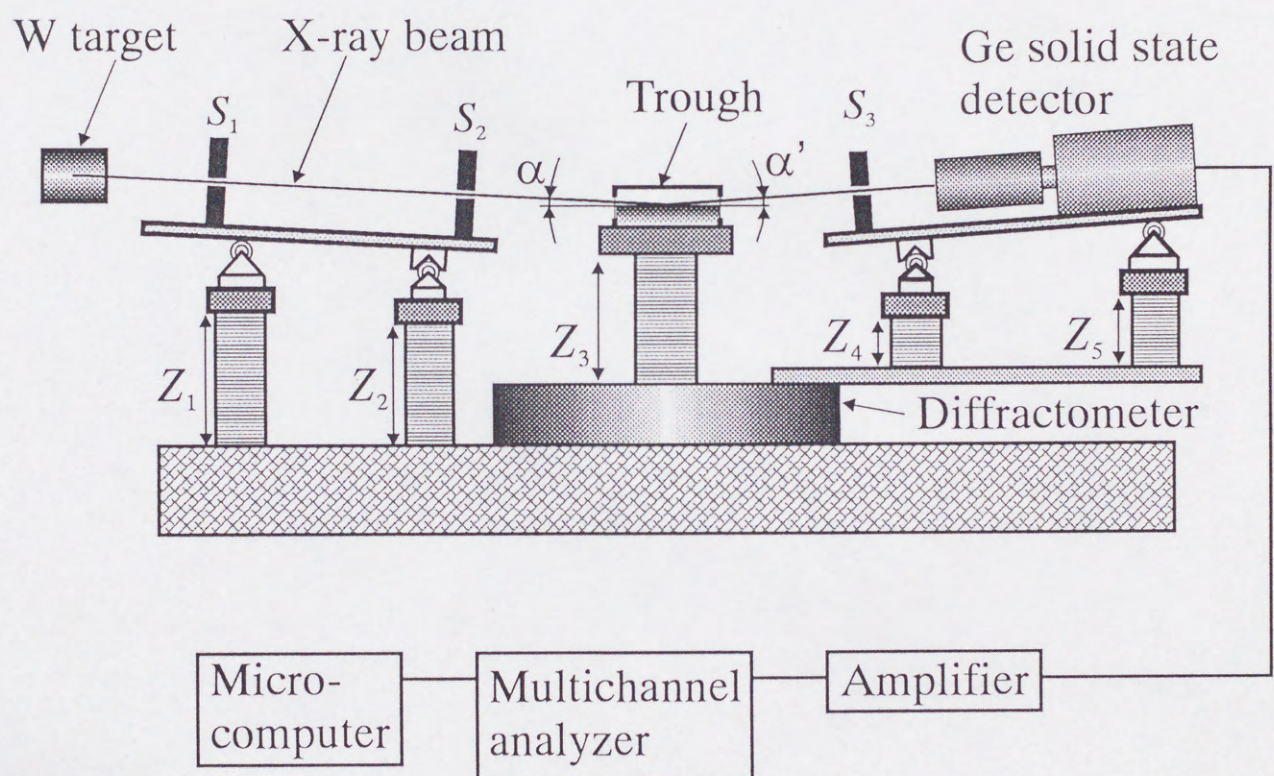


図4-2 エネルギー分散型に改良した液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置の模式図.



うに,  $\theta=1.92\text{mrad}$  にて測定を行った.

EDGXR による X 線反射率は入射 X 線をダイレクトに観察して得られるスペクトル, ならびに反射スペクトルについて, それぞれにバックグラウンド補正, エスケープ補正を施し, 反射スペクトルをダイレクトビームのスペクトルで割ることにより得た.



#### 4.2.2 結果および考察

ADGXR ならびに EDGXR により測定した X 線反射曲線を図 4-3 に示す。両者の比較のため、X 線反射率は散乱ベクトルの大きさに対してプロットしてある。両測定法で得られた全反射臨界点は互いに良く一致しており、EDGXR でも ADGXR と同等の情報を得ることが確認できる。ところで、分解能の精度をあらわす全反射臨界点の変化の鋭さ、ならびに全反射臨界点以上で現れる振動構造に注目すると、ADGXR に比べ、EDGXR で得られた結果の方が全反射臨界点の変化は鋭くあらわれ、また ADGXR でも再現が難しい微細な振動構造を EDGXR は ADGXR よりも明瞭に再現している。つまり、EDGXR は ADGXR に劣らない分解能を有しており、微細な振動構造も十分に再現が可能な高い分解能を有することを示している。

この結果は図 4-1 に示す ADXD と EDXD の分解能の関係と反するが、この原因は次の考察により説明ができる。図 4-1 の EDXD の結果と図 4-3 の EDGXR の結果について、エネルギー分散型の分解能を律している検出器のエネルギー分解能(約 200eV 程度)を角度分解能に換算すると、図 4-1 の EDXD のような高角 ( $2\theta=35^\circ$ ) に角度固定して行う X 線散乱測定の場合、対応する角度分解能は 1mrad のオーダーとなり、この分解能では X 線反射率測定を行うことはできない。しかし、EDGXR の場合、測定は極低角で角度固定しており、このとき対応する角度分解能は  $10^{-2}$ mrad のオーダーまで小さくなり、検出器の分解能が X 線反射率法の精度にほとんど影響していない。この関係は次の理由からも説明できる。エネルギー分散型で評価する散乱ベクトルの最大値  $Q_{\max}$  は固定角の大きさで決まり、EDXD つまり高角で角度固定する場合、 $Q_{\max}$  は最大  $50\text{nm}^{-1}$  程度まで 50keV 以下のエネルギースペクトル中で測定している。一方、EDGXR のような極低角で角度固定する場合、 $Q_{\max}$  は  $1\text{nm}^{-1}$  程度までであり、50keV のエネルギー範囲内でこの僅かな散乱ベクトルの範囲を観測することになる。つまり、固定角を小さくすることで、この僅かな散乱ベクトルの範囲を拡大して観測することに等しい状態になる。

以上の結果から、EDGXR で高分解能を必要とする X 線反射率測定が十分に可能であることが判明し、同時に立証することができた。



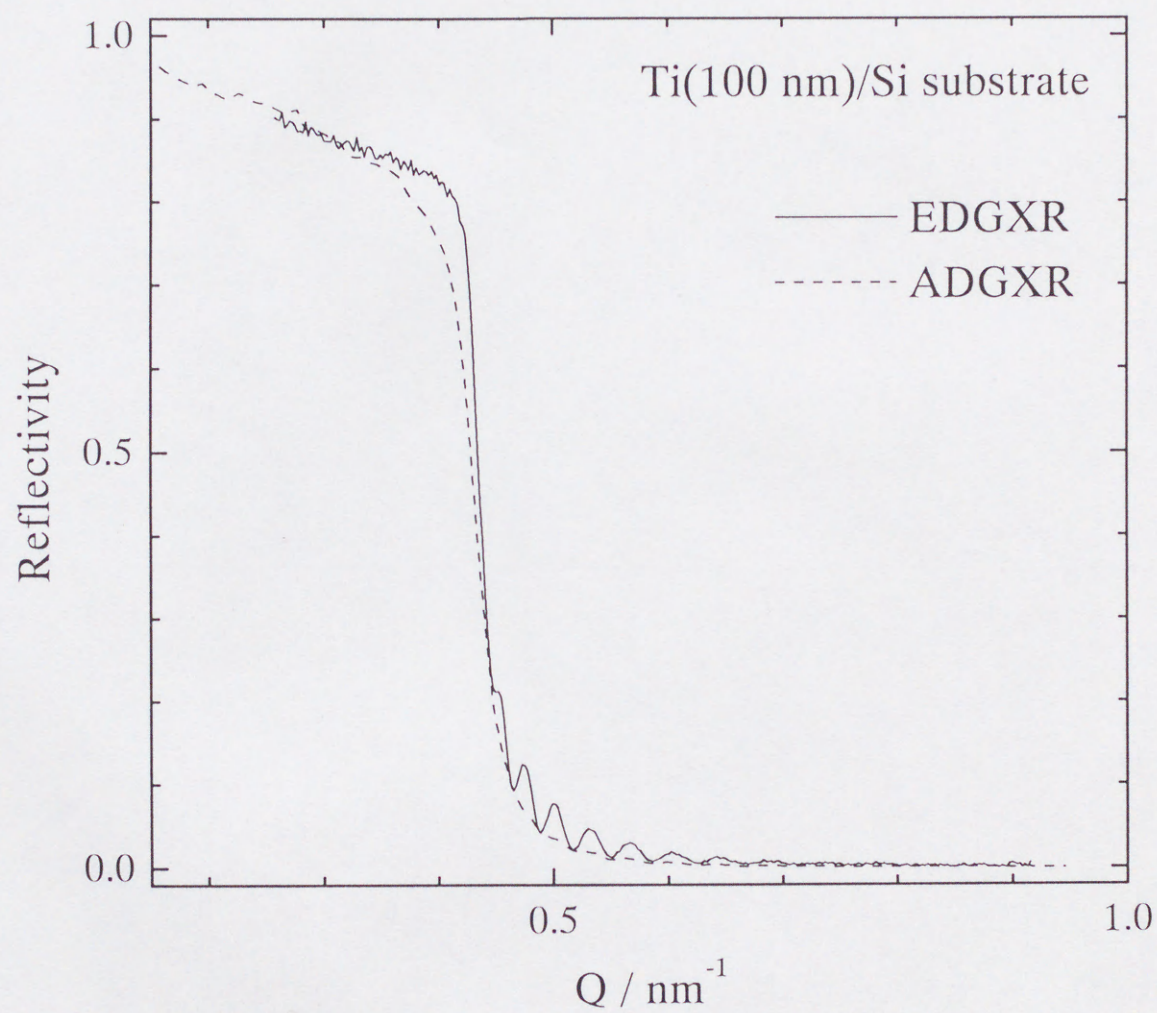


図4-3 Ti(100nm)/Si sub.からのX線反射曲線. 実線がエネルギー分散型, 破線が角度分散型の結果をあらわす.



### 4.3 X線反射率法による液体表面，液体／液体界面遷移領域評価<sup>8)</sup>

液体の自由表面，あるいは混じり合わない液体間の界面には，原子スケールでそれぞれの液体組成が連続的に変わっている遷移領域が存在する．この領域の厚みがどれくらいであるかはイオンや電子移動のメカニズムを考える上で非常に重要である．この理由から液体／液体界面における遷移領域は古くから興味を持たれていたが，直接観察の困難さから，その評価はほとんど行われていなかった．近年，この遷移領域に関し分子動力学計算が行われるようになり<sup>9)</sup>，いくつかの結果は一致してこの厚みは数原子層程度（ $\sim 1\text{nm}$ ）であることが見いだされるようになった．しかしながら，この遷移領域に関し理論的な評価が行われている一方で，実測された例は非常に少ないのが現状である．

液体／水銀界面の重要性については3章でも述べたが，特にその遷移領域の厚さはそこで生ずる電気化学反応の本質を理解する上で非常に重要なパラメーターとなる．ここで，液体／水銀界面遷移領域構造には，特に次の因子が影響を与えると考えられる．

- ・ 液体種類の影響
- ・ 水銀の電位の影響
- ・ 電解質水溶液の種類の影響

本節ではこれら影響について調べるため EDGXR 測定を行い，遷移領域の厚さとの相関について検討した結果を示す．



#### 4.3.1 原理 ——X線反射率と液体／液体界面遷移領域の相関——

液体 (A) / 液体 (B) 界面の遷移領域について、それぞれの相が図 4-4 のように緩やかに変化する領域を考える。液体 (A)、液体 (B) のそれぞれの密度を  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  とした場合、深さ方向  $z$  への密度分布  $\rho(z)$  の勾配  $\rho'(z)$  は Gauss 分布であらわすことができる。  $\rho(z)$  が界面 ( $z=0$ ) でステップ関数によりあらわされるととき X 線反射率は理想反射、つまり Fresnel 反射率  $R_F(Q)$  であらわすことができる。実際には  $\rho(z)$  は連続的な関数としてあらわされ、その時の反射率  $R(Q)$  は  $\rho(z)$  を用い、次式で求められる<sup>1)2)4)</sup>。

$$\frac{R(Q)}{R_F(Q)} = \left| \int \rho'(z) \exp[iQz] dz \right|^2 \quad (4-1)$$

$\rho'(z)$  はガウス分布であり

$$\rho'(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-z^2/(2\langle\sigma^2\rangle)\right] \quad (4-2)$$

とあらわされる。ここで、 $\sigma$  は標準偏差であり、この  $2\sigma$  値から遷移領域の厚さを評価することができる。(4-1)式から

$$\frac{R(Q)}{R_F(Q)} = \exp(-Q^2 \langle\sigma^2\rangle) \quad (4-3)$$

を得ることができる。 $\sigma=0$  のときの反射率は Fresnel 反射率  $R_F$  であらわされ、 $\sigma$  の増加に伴い、反射率は  $\sigma^2$  の指数関数に反比例して Fresnel 反射率よりも小さくなる。 $\sigma$  の増加に伴う X 線反射率の変化を計算した例を図 4-5 に示す。オングストロームオーダーで  $2\sigma$  が増加することで、反射率は低下することがわかる。よって、この反射率の低下から界面遷移領域の厚さを求めることが可能になる。



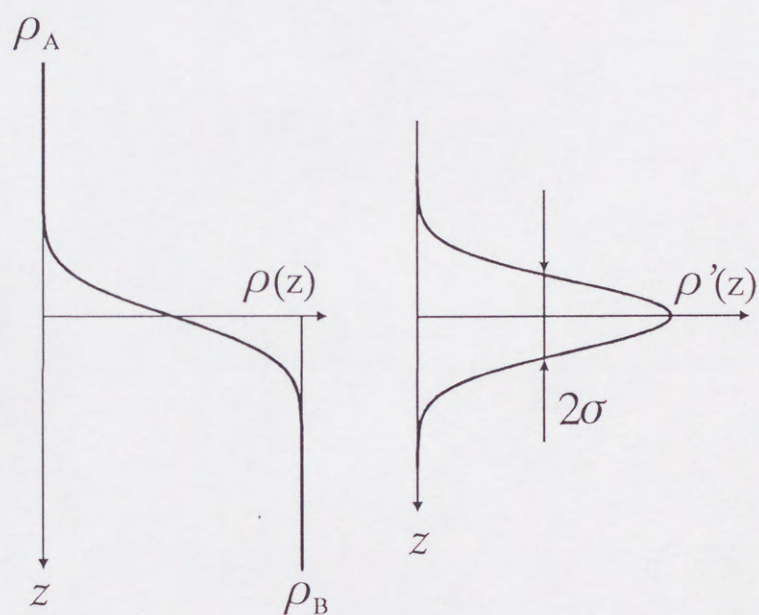
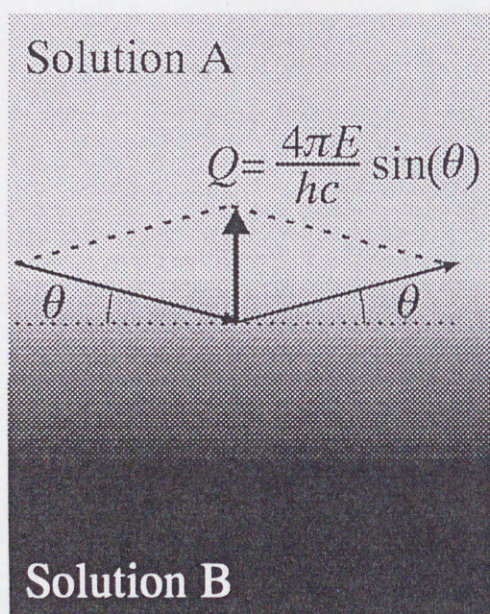


図4-4 液体／液体界面の遷移領域模式図. 遷移領域の密度分布 $\rho(z)$ は誤差関数であらわされ, その微分 $\rho'(z)$ はGaussianであらわすことができる.



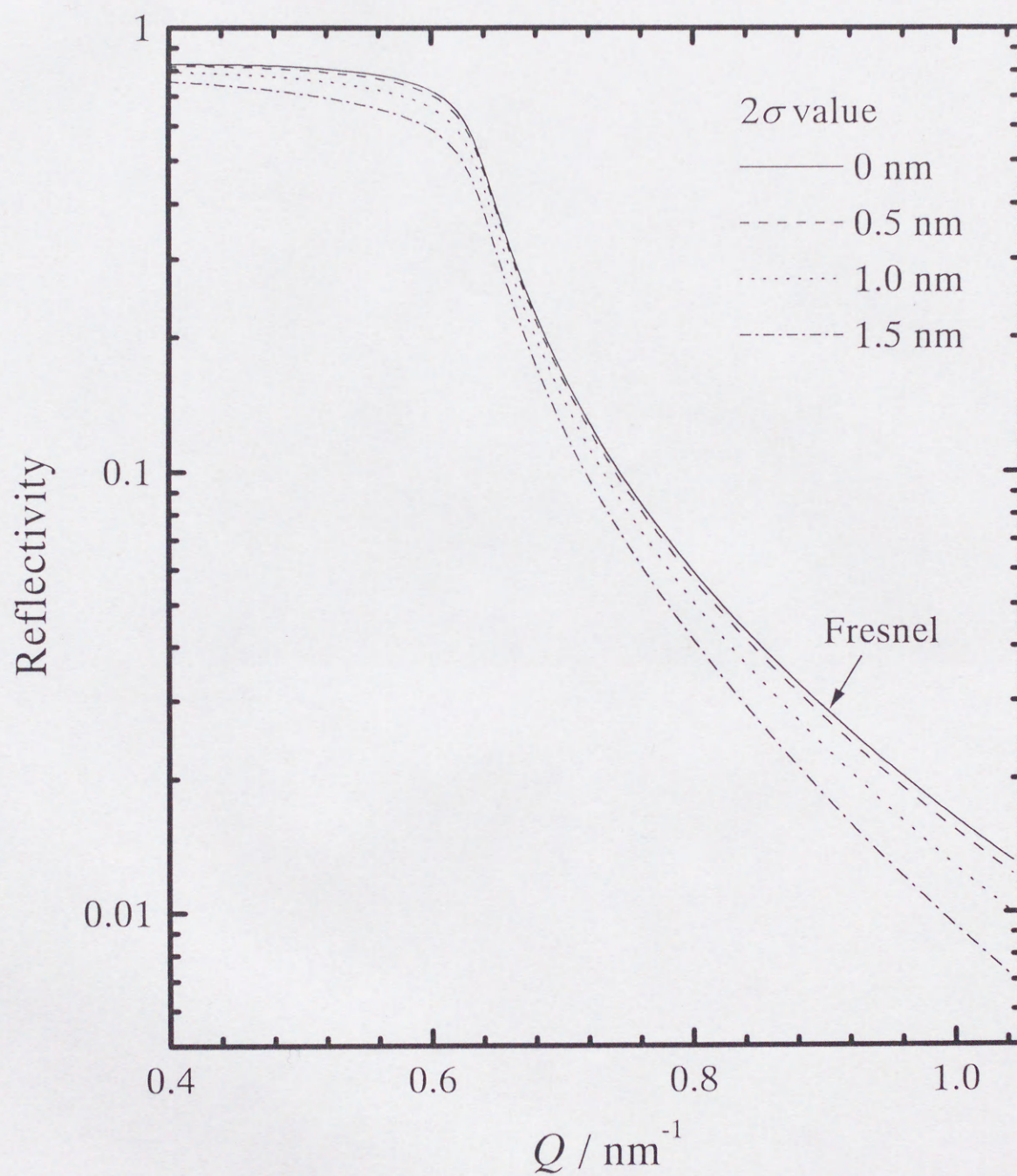


図4-5 計算により求めた水／水銀界面の遷移領域の厚さ ( $2\sigma$ ) と反射率の相関. (fixed angle=2.09mrad)



#### 4.3.2 実験方法

水銀表面はその表面張力により湾曲するので、水銀表面がフラットになるようにセルのサイズを大きくする必要がある。ただし、液体によりX線が吸収されるためセルのサイズには制限が加わる。これらの条件・制約をみたすようにセルの大きさは  $40 \times 40 \text{ mm}$  とした。セルに水を入れ、X線が透過する前と透過後に測定した W ターゲットからのスペクトルを図 4-6 に示す。EDGXR 測定で使用するエネルギー範囲、つまり  $20 \text{ keV}$  以上のX線は水を透過しても高強度で観測できる。よって、このサイズのセルを用いることで、水銀表面に十分な平面を与え、かつ、広範囲のエネルギースペクトルを測定することが可能になる。作製したセルの模式図を図 4-7 に示す。セルはカプトンフィルムの窓付きの亚克力製セルで構成されている。なお、水銀はポテンショスタットに繋がっており水銀にポテンシャルを加えることができる仕組みになっている。なお、対極には白金黒電極を用い、水銀のポテンシャルは塩橋を通じて  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極の参照電極によりモニターした。

液体／水銀界面の EDGXR 測定では、全反射臨界エネルギーが水によるX線の減衰の小さい領域に現れる必要があり ( $E_c > 20 \text{ keV}$ )、また、臨界エネルギー以上で生じる反射率の低下を広範囲に観測できる必要がある ( $E_c \ll 50 \text{ keV}$ )。以上の条件から、全反射臨界エネルギーが  $30 \text{ keV}$  付近に現れるように固定角は  $2.09 \text{ mrad}$  とした。この設定により、水／水銀界面で反射されたX線のエネルギースペクトルを図 4-8 に示す。 $30 \text{ keV}$  付近に全反射臨界エネルギーが現れ、その高エネルギー領域で反射率の減衰を確認できる。この減衰率から遷移領域の厚さを評価することが可能となる。



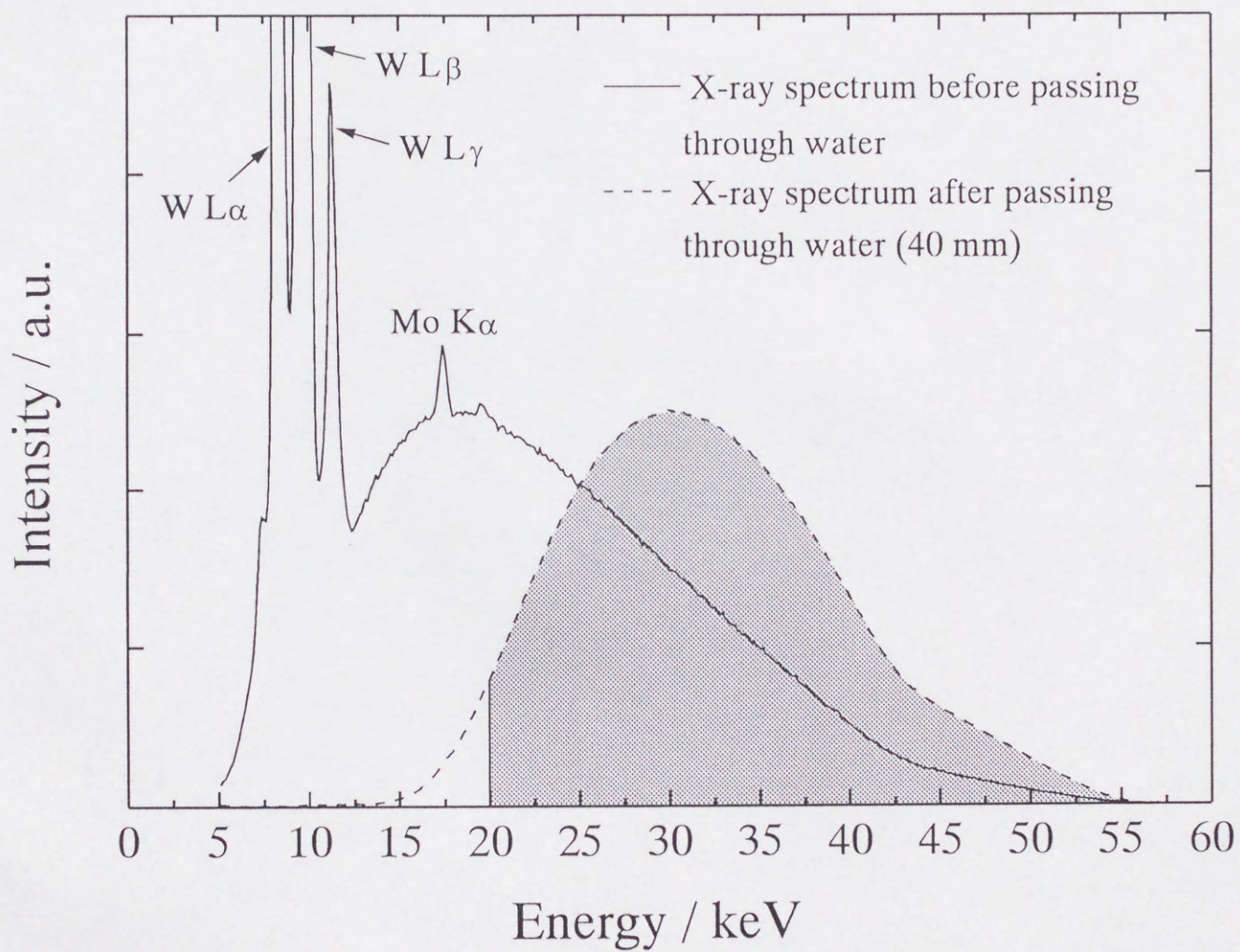


図4-6 水(40mm)透過前, および透過後のWターゲットからのX線スペクトル.



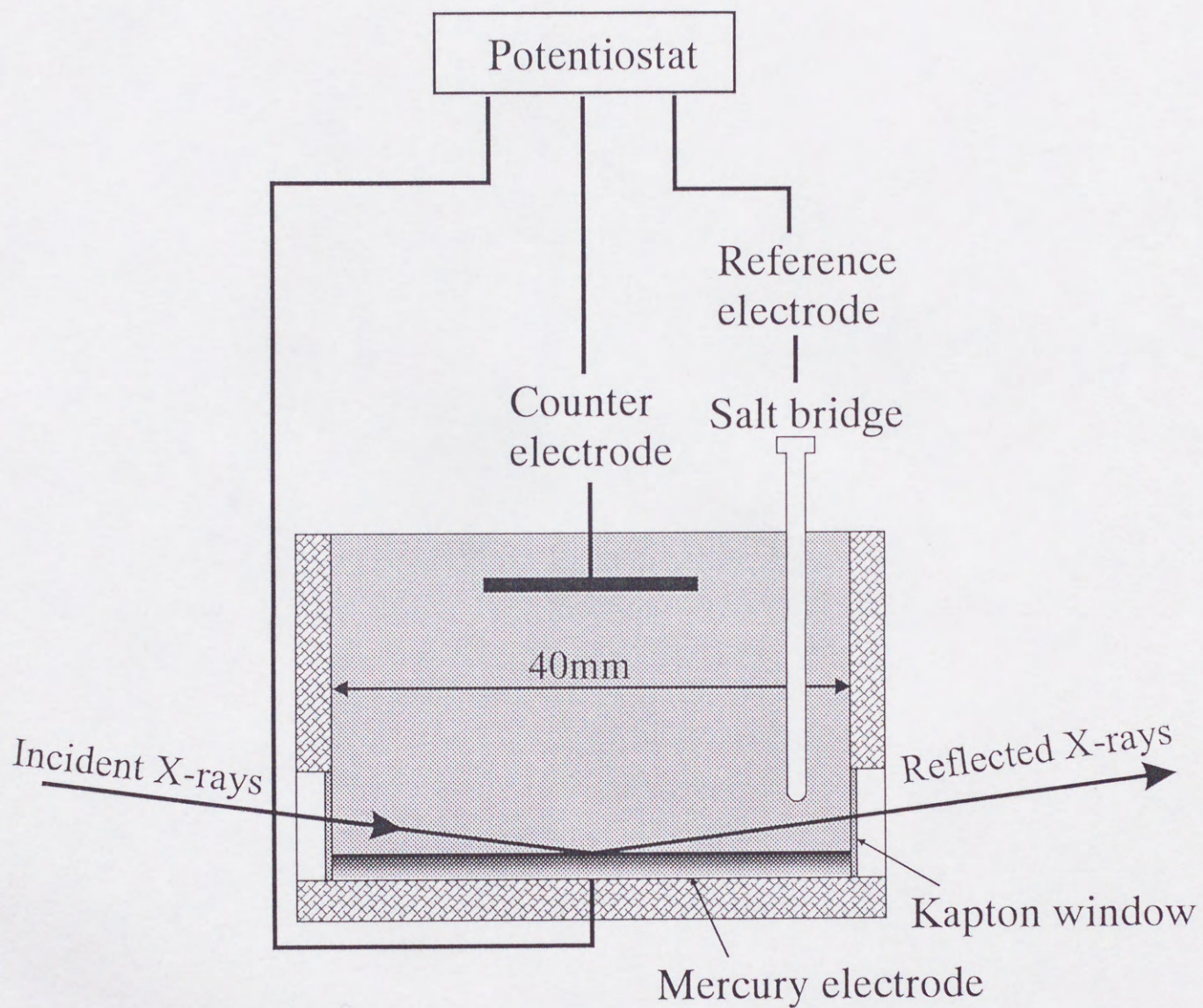


図4-7 X線反射率測定用セルの模式図.



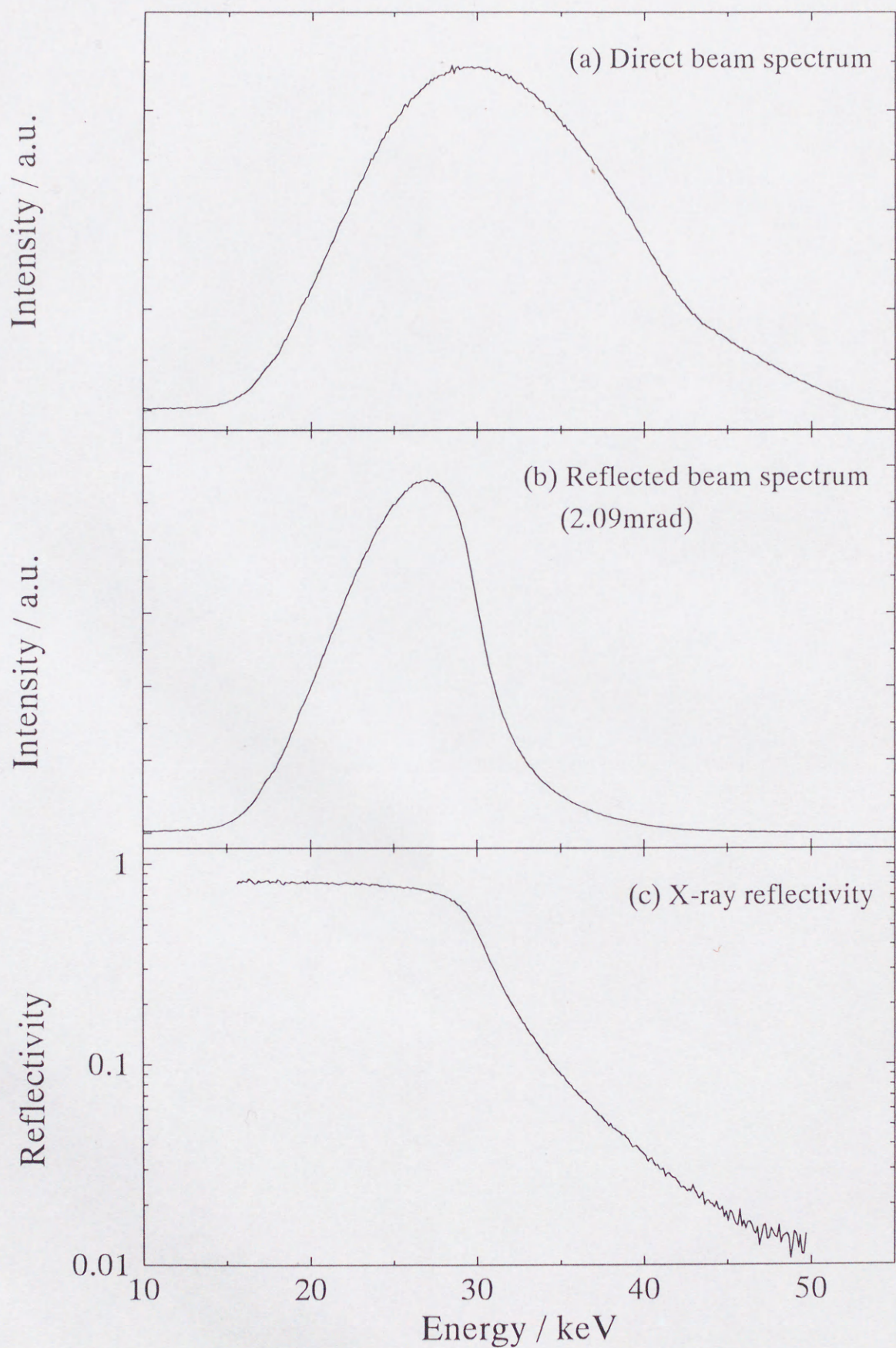


図4-8 水／水銀界面の測定にて観測した(a)ダイレクトビームスペクトル, (b)反射スペクトル. (c)のX線反射曲線は反射スペクトルをダイレクトビームスペクトルで割ることによって求められる.



#### 4.3.3 結果および考察

##### <液体種類の影響>

代表的な溶媒である水, およびエタノールの比誘電率はそれぞれ, 室温でそれぞれ 78, 24 である. この比誘電率の違いが遷移領域に与える影響について評価を行った.

始めに, EDGXR により測定した水銀自由表面の X 線反射曲線を図 4-9 に示す. この実験結果について理論曲線のフィッティングを行い, 水銀自由表面の遷移領域の厚さについて評価した. この結果, 水銀自由表面の  $2\sigma$  は 1.0nm と見積もることができた. 求められた  $2\sigma$  は, 水自由表面の遷移領域の厚さ  $0.64\text{nm}^3$  とスケールの一致し, この測定結果が妥当な結果であることを示している. なお, EDGXR では測定範囲にある散乱ベクトルの最大値  $Q_{\text{max}}$  は入射 X 線の最大エネルギー (50keV) に依存して必ずしも高い値までは測定することができない. この  $Q_{\text{max}}$  が大きい程,  $2\sigma$  の評価の精度が増し, 例えば, ADGXR では  $Q_{\text{max}}=3\text{nm}^{-1}$  まで測定することで, 0.01nm のオーダーで遷移領域の厚さを評価することが可能となる. ところが, 今回の測定結果では  $Q_{\text{max}}$  が  $1\text{nm}^{-1}$  程度であるため, ADGXR ほどの精度を得ることは困難である. ただし, ADGXR の場合, 角度変化に伴う試料への照射強度が変化するため, 特に低角側の精度は良くないので high- $Q$  まで測定を行う必要があるが, EDGXR の場合測定は角度固定で行うため角度変化に伴う試料への照射強度の変化がない. よって, 比較的小さい  $Q_{\text{max}}$  でも遷移領域の厚さは 0.1nm の精度で見積もることができる.

図 4-10 に水/水銀, エタノール/水銀界面で測定した X 線反射曲線を示す. それぞれの結果に対し理論曲線のフィッティングを行い,  $2\sigma$  を求めた結果, 水/水銀界面について 0.8nm, エタノール/水銀界面について 0.6nm という値が得られた. これらの値は水銀自由表面の値より小さいが, この原因として水銀自由表面では最表面が酸化し, これによりラフネスが誘起され, 見かけ上の遷移領域の増加を招いたことが考えられる. また, エタノール/水銀に比べ水/水銀の  $2\sigma$  は大きい, この差は主に水の持つ大きな誘電率が一因と考えられる.

液体表面の遷移領域の由来は, 原子・分子のサイズ効果あるいは原子・分子の熱振動に起因した thermal roughness の効果 (電気毛管現象) といったゆらぎの効果に



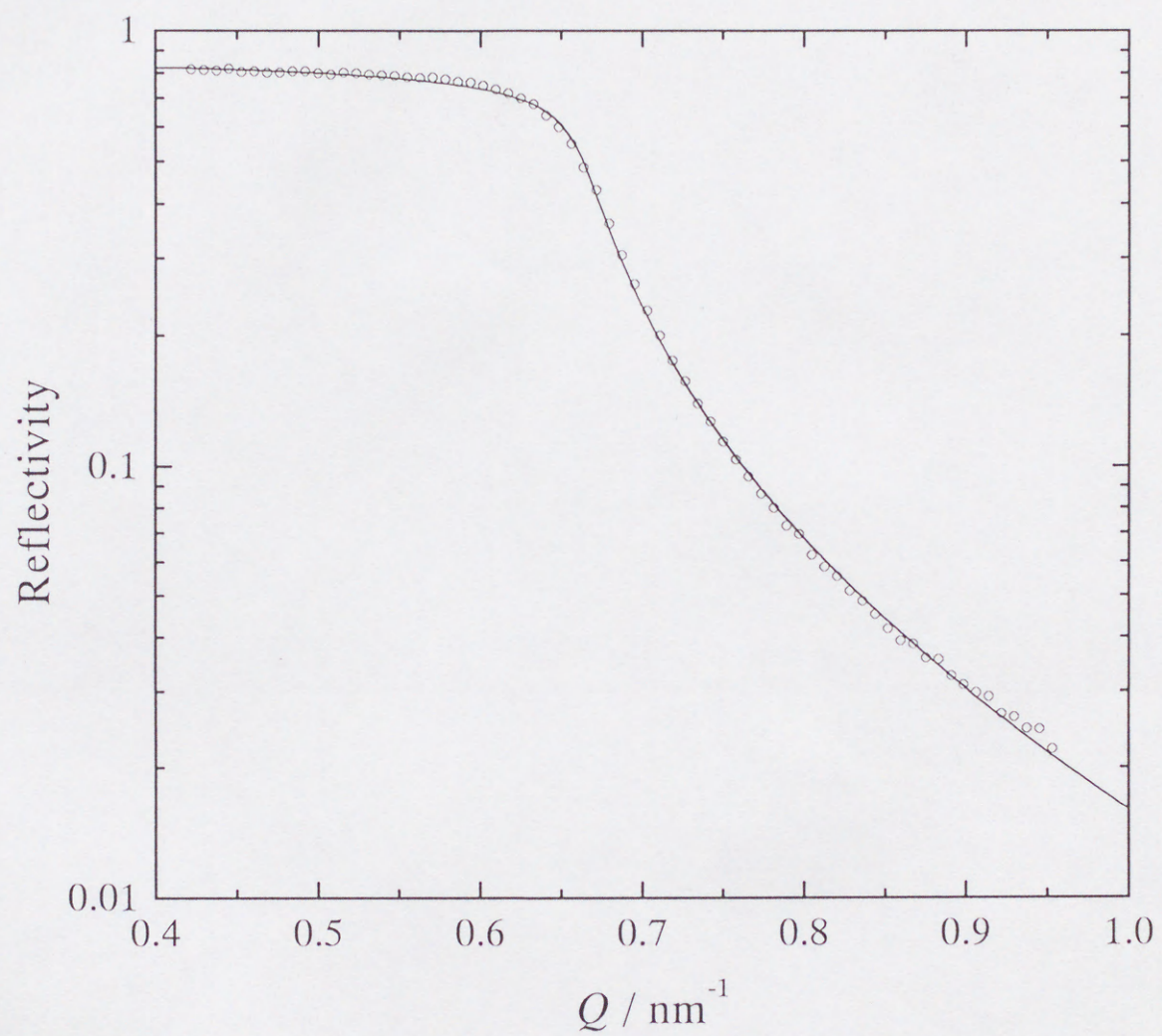


図4-9 EDGXRにより測定した水銀自由表面のX線反射曲線. 実線は理論曲線をあらわす.



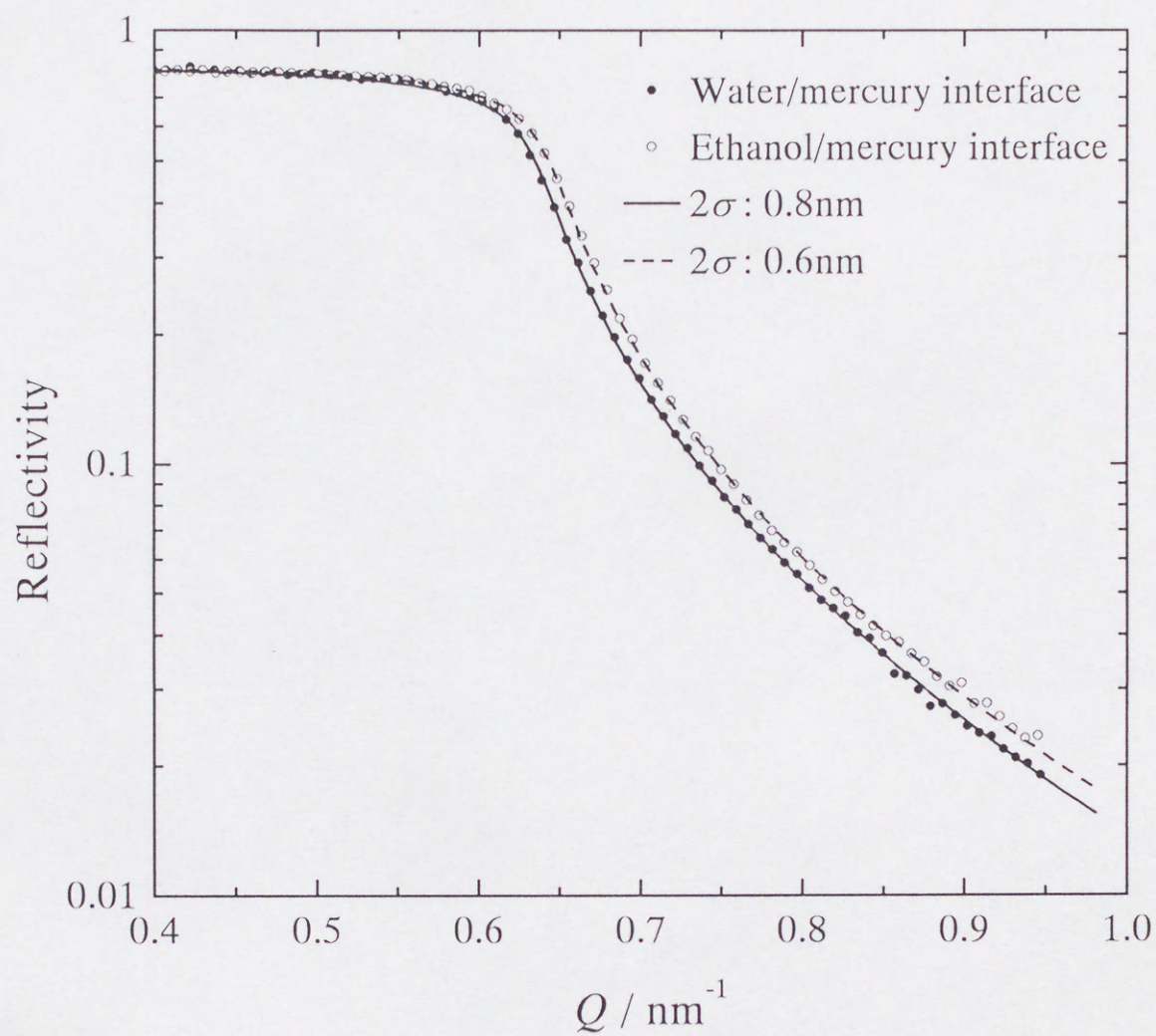


図4-10 水／水銀（●印），エタノール／水銀界面（○印）から得られたX線反射曲線．実線，破線はそれぞれの実験結果に対する理論曲線．



よるという報告がなされており<sup>2)</sup>、本測定により評価した液体／水銀界面の遷移領域もまた、このような原子オーダーのゆらぎの効果と考えられる。

#### <水銀の電位の影響>

水銀は外部から電荷を与えても、電極反応が起こらず、静電的な条件によってコンデンサーに似た性質を示す。このような性質を示すことから水銀電極は分極性電極と呼ばれている。分極性電極である水銀電極には電位に依存して、水銀電極表面にアニオンあるいはカチオンの吸着が生じる。このときの水銀電極の表面電荷密度は大きく変化し、これに伴い水銀の表面張力が大きく変化する。図 4-11 に水銀電極でのいくつかの電解質溶液の電気毛管曲線<sup>10)</sup>を示す。表面張力 $\gamma$ は電氣的に中性となる電気毛管極大 (electrocapillary maximum) で最大となり、また電気毛管極大の電位  $E_{\text{ecm}}$  を境に  $E > E_{\text{ecm}}$  でアニオンの吸着が生じ、 $E < E_{\text{ecm}}$  でカチオンの吸着が生じるようになる。このような水銀の電位変化による表面張力の変化、あるいはカチオン、アニオンの吸着が遷移領域の厚さにどのような影響を与えるかについて評価、検討を行った結果を示す。

電解質水溶液には KCl(0.1mol/l)水溶液を用いて測定を行った。KCl(0.1mol/l)水溶液における水銀の電気毛管極大は Ag/AgCl 参照電極に対し、 $E_{\text{ecm}} = -0.704\text{V}$  である。よって、この電位を中心に 0.0V, -0.7V, -1.5V にて EDGXR 測定を行った。図 4-12 にこれらの条件下で測定した X 線反射曲線を示す。水銀の電位が -1.5V のとき、 $2\sigma$  は 0.8nm と求められ、水／水銀界面の結果と一致する。一方 0.0V, -0.7V の X 線反射曲線は -1.5V よりも high- $Q$  側での反射率の低下が著しい。この結果に反映し、0.0V, -0.7V における  $2\sigma$  は 1.2nm と算出された。界面張力と遷移領域の厚さに相関がある場合、遷移領域の厚さは -0.7V で極大を示すことが予測されるが、図 4-12 の結果からこの傾向は確認できず、界面張力と遷移領域の厚さに強い相関は認められないと言える。この結果のみから、遷移領域の厚さが変化した原因について考察することは困難ではあるが、 $E \geq E_{\text{ecm}}$  ではアニオン（つまり Cl<sup>-</sup>）の特異吸着が生じており、このアニオンの水銀表面への特異吸着が、遷移領域の構造に影響を与えた一因と考えられる。



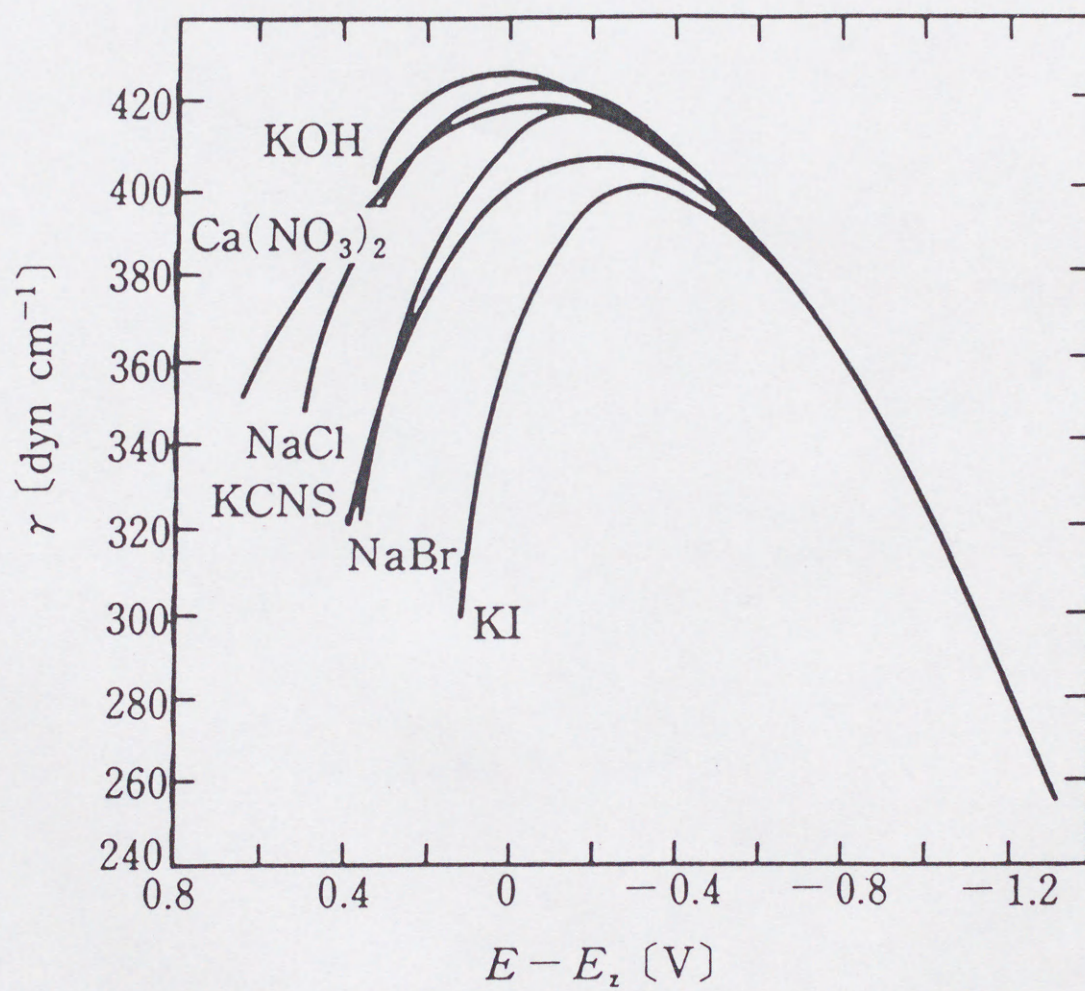


図4-11 水銀-1N電解質水溶液での電気毛管曲線 (18°C) <sup>9)</sup>.



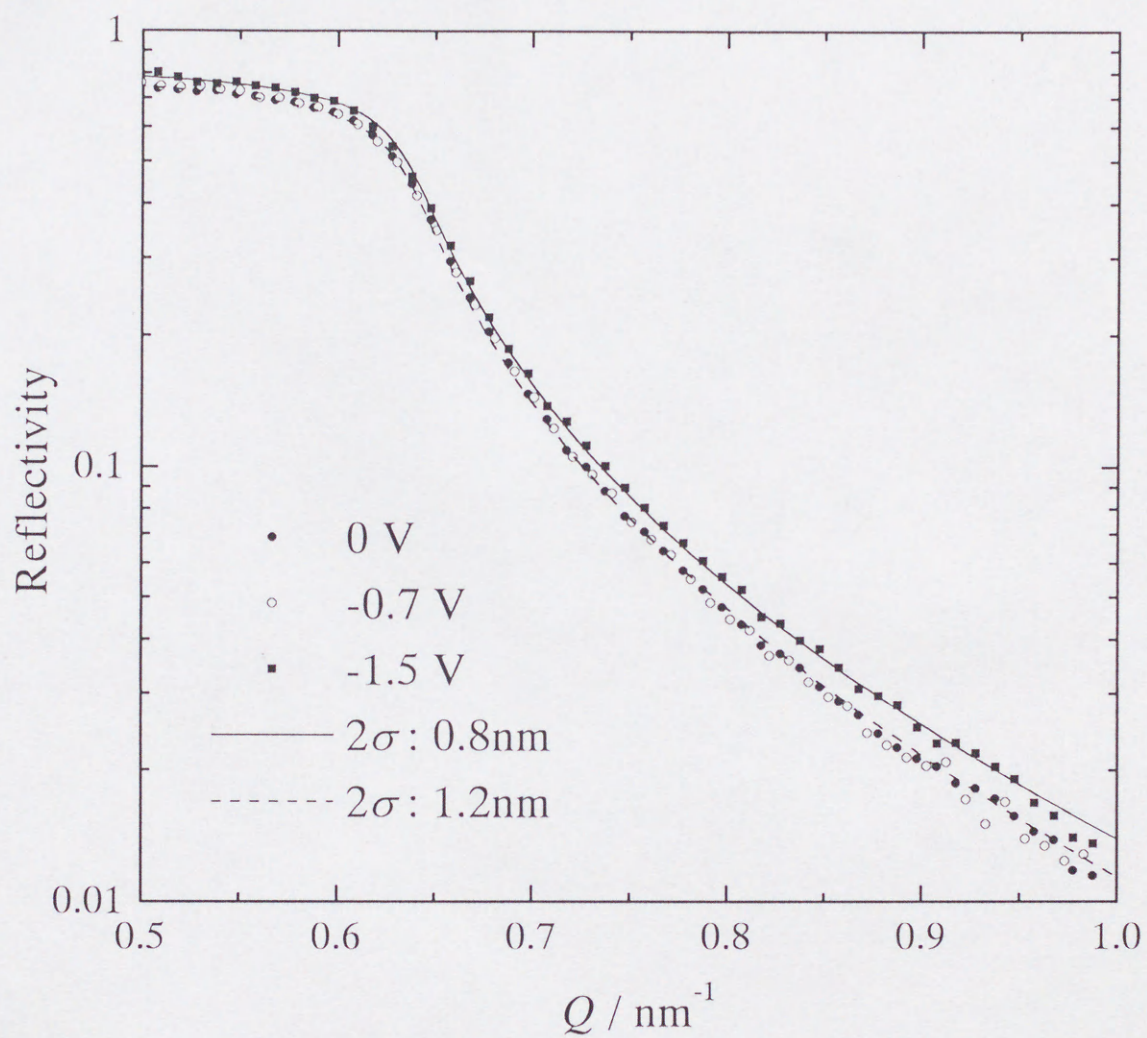


図4-12 KCl(0.1mol/l)水溶液／水銀界面のX線反射曲線．Ag/AgCl標準電極  
 に対し，水銀の電位が0V，-0.7V，-1.5Vのときの結果をそれぞれ●印，  
 ○印，四角印であらわす． $2\sigma$ が0.8nm，1.2nmのときの理論曲線をそれぞれ  
 実線，破線で示す．



< 電解質水溶液の種類の影響 >

図 4-12 の結果から水銀電極が電解質水溶液と接している際、イオンや水分子の吸着により遷移領域の厚さが変化することが判明した。そこで、イオン種の変化が与える遷移領域への影響について評価を行った。

図 4-13 は 0.1mol/l の KCl, KBr,  $K_2SO_4$ ,  $K_2CO_3$  を電解質水溶液とした場合に得られた X 線反射曲線である。なお、水銀の電位はアニオンの吸着が生じる 0.0V とした。それぞれの水溶液の結果を重ねて示すが、何れのプロファイルにも大きな差は見られず、その  $2\sigma$  が 1.0nm~1.2nm に分布していることがわかる。このことから、吸着アニオンの種類、特にその価数が変化してもその遷移領域にはあまり影響を与えないことがこの結果より明らかになった。



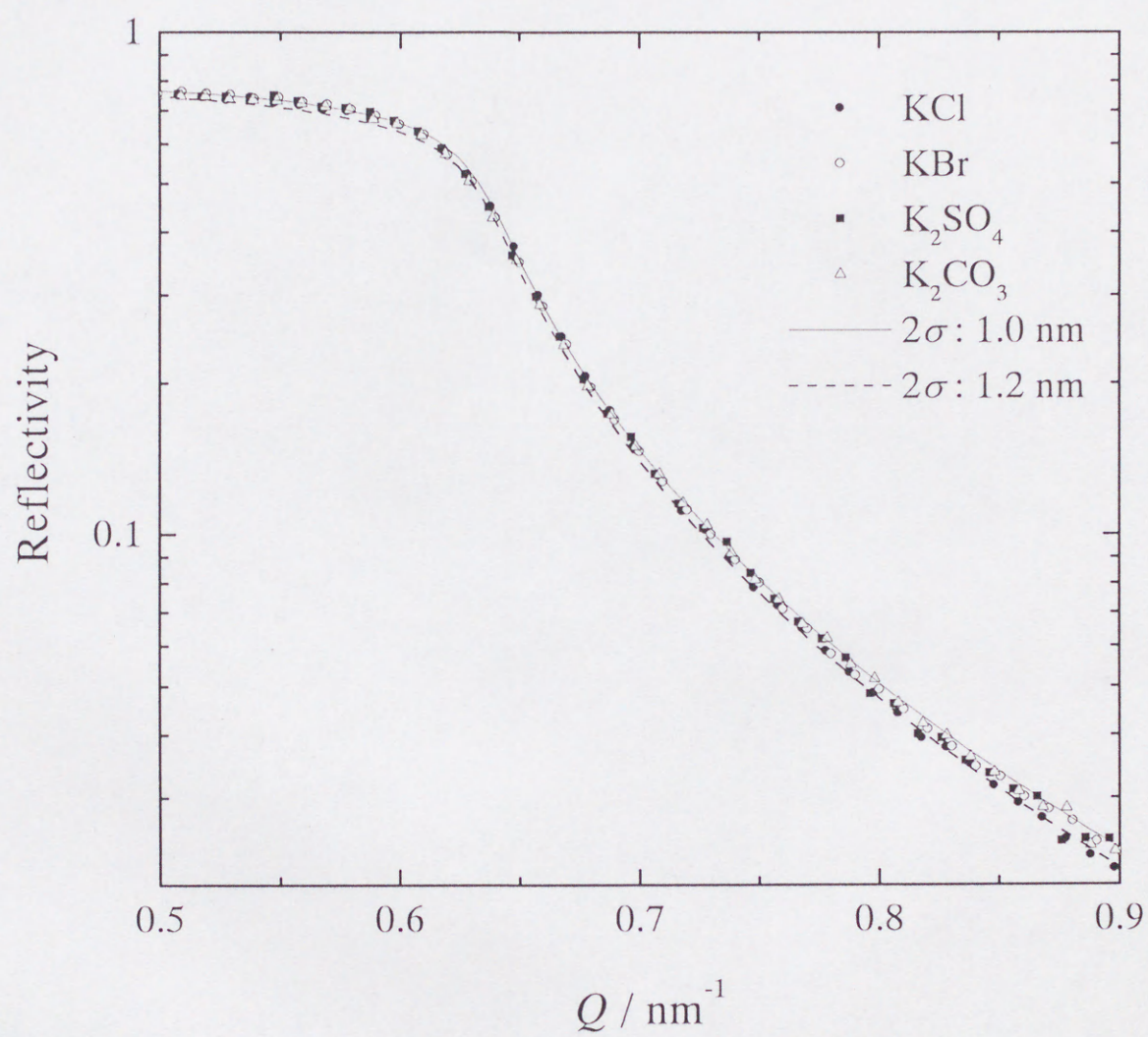


図4-13 0.1mol/l電解質水溶液に対するX線反射曲線。実線、破線はそれぞれ $2\sigma$ が1.0nm, 1.2nmのときの理論曲線。



#### 4.4 小括

液体／水銀界面の遷移相の構造解析を目的として、エネルギー分散型を取り入れたX線反射率法による研究を行い、以下の成果を得ることができた。

- 1) エネルギー分散型によるX線反射率法の分解能は従来手法である角度分散型に劣らない優れた分解能を有している。
- 2) 従来困難とされてきた液体／液体界面におけるX線反射率測定がエネルギー分散型X線反射率法により、実験室規模のX線発生装置で十分可能になった。
- 3) 水／水銀界面の遷移領域の厚さはエタノール／水銀界面の遷移領域より大きいことが判明した。
- 4) 電解質水溶液における溶液／水銀界面の遷移領域の厚さは水銀に電位を加えることで変化する。特に、水銀の電極電位が電気的中性である状態から貴に働くと遷移領域の厚さは増加する。
- 5) 電解質水溶液のアニオンの種類が変化しても、溶液／水銀界面の遷移領域の厚さは大きくは変化しない。

以上得られた知見と共にエネルギー分散型X線反射率法の性能、有効性を立証することができた。今後、このエネルギー分散型X線反射率法を用いることで、従来十分には解明されなかった様々な液体／液体界面の構造解析はもちろん、そこで生じる反応時の構造変化のその場解析への応用が期待される。



## 参考文献

- 1) E.g.: R. A. Cowley and T. W. Ryan : J. Phys. D, **20** (1987) 61.
- 2) J. Als-Nielsen : Physica **140A** (1986) 376.
- 3) A. Braslaw, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen and J. Boer : Phys. Rev. Lett., **54** (1985) 114.
- 4) B. R. McClain, D. D. Lee, B. L. Carvalho, S. G. J. Mochrie, S. H. Chen, and J. D. Litster : Phys. Rev. Lett., **72** (1994) 246.
- 5) E. Chason, T. M. Mayer, and A. Payne : Appl. Phys. Lett., **60** (1992) 2353.
- 6) 林 好一 : 京都大学審査博士学位論文 (1997)
- 7) エネルギー分散型X線分析, 学会出版センター (1989)
- 8) 佐藤成男, 齋藤正敏, 松原英一郎, 早稲田嘉夫, 表和彦 : まてりあ, **36** (1997) 505.
- 9) I. Benjamin : J. Chem. Phys., **97** (1992) 1558.
- 10) D. C. Grahame : Chem. Rev., **41** (1947) 441.



## 第5章

### 斜入射X線散乱法による機能性薄膜材料の構造解析



## 5.1 緒言

近年、特異な物理的・化学的性質を示す薄膜が作製されるようになり、様々な分野に利用されている。このような薄膜は機能性薄膜材料と呼ばれているが、機能性薄膜材料の性質、性能は、作製条件あるいは作製後にその薄膜が経験した各種処理に依存した結晶構造の違いに由来し、大きく変化する場合がある。よって、薄膜の結晶構造キャラクタリゼーションは、期待通りの機能を発現させるために不可欠である。

薄膜の結晶構造にはバルク同様、単結晶、多結晶、非晶質が存在し、結晶構造の違いにより用途、機能も変わってくる。単結晶により構成される超格子多層膜には半導体デバイス (cf.  $\text{Si}/\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ )、磁気抵抗薄膜 (cf.  $\text{Co}/\text{Cu}$ )、X線全反射ミラー (cf.  $\text{W}/\text{C}$ ) 等に利用されている。多結晶薄膜では LSI に利用される金属薄膜、半導体デバイス、絶縁膜、あるいは各種表面処理薄膜がある。また、アモルファス薄膜については a-Si 薄膜に代表される太陽電池、 $\text{SiO}_2$  における半導体デバイス等に使用されている。

ところで、X線散乱法は単結晶、多結晶、非晶質の種類に問わず、その構造解析を行うことができる。この点から、薄膜の構造解析には斜入射X線を用いたX線散乱法が最も適した手法の1つと言える。よって、斜入射X線散乱法を用いることで、通常のX線散乱法、あるいは他の表面分析法で十分に評価しえなかった薄膜の構造を評価することが可能となる。そこで、本章では単結晶、多結晶、非晶質の薄膜について斜入射X線散乱法による構造解析を行い、そこで得られた新たな知見について述べ、同時にこの手法の有用性について立証していく。なお、本章の各節に示す研究内容はそれぞれ独立しているため、小括は各々の節で記した。



## 5.2 斜入射 X 線散乱法／電子分光法による多結晶 Ti 薄膜およびその酸化薄膜の構造解析<sup>1)</sup>

スパッタ蒸着により作製される多結晶 Ti 薄膜はその示す優れた特性から様々な分野で利用されている。例えば、Ti 薄膜は高集積回路に代表されるエレクトロニクス分野で利用され<sup>2)</sup>、またその酸化物薄膜はその屈折率が大きいためから光学部品として利用されている<sup>3)</sup>。これらの薄膜が示す物性は、その膜厚、密度、組成あるいは結晶構造に強く依存し、それゆえこれら薄膜の構造キャラクタリゼーションは重要な意味を持つ。

従来、このような多結晶薄膜の構造解析には X 線光電子分光法 (XPS) やオージェ電子分光法 (AES) などの電子分光法が最もよく用いられている。この理由には、AES, XPS が表面原子の化学結合状態を感度良く評価することができ、また、スパッタリングを併用することで深さ方向の化学結合状態あるいは組成分布といった情報を得ることが可能なためである。しかし、これら電子分光法では、超高真空、電子線照射あるいはスパッタリングにより試料を変質させてしまい、その結果得られるスペクトルが実際のスペクトルとは異なる形状で現れることがある。この問題は本研究において測定を行う Ti 酸化物にもあてはまり<sup>4)</sup>、電子分光法による薄膜の評価は必ずしも十分な情報を与えることができないのが現状である。

斜入射 X 線散乱法は、電子分光法のように深さ方向の組成分布は評価を行うことは難しいが、試料を破壊せずに大気中で薄膜の膜厚、密度あるいは結晶構造を解析することができるという特徴を有する。本節ではこの利点を活かし、Ti および Ti 酸化物薄膜について斜入射 X 線散乱法による構造評価を行った結果を示す。



### 5.2.1 実験方法

#### <試料>

Ti および Ti 酸化物薄膜は、それぞれ Ti,  $\text{TiO}_2$  をターゲットとしたマグネトロンスパッタリングにより、Si(100)単結晶基板上に約 100 nm の厚さで積層されたものを用いた。本論文では、これらの薄膜は Ti/Si,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  と呼ぶ。

#### <AES, XPS 測定>

薄膜の深さ方向の組成分布に調べるため AES ならびに XPS 測定を行った。実験に使用した装置は素材工学研究所多機能素材分析室に設置されたアルバックファイ社製の ESCA5600SYSTEM である。

AES 測定では 5 keV の入射電子線を用い、スパッタリングは Ar イオンを 1 kV に加速して行った。また、Ti, O, Si の濃度はそれぞれの Ti LMM, O KLL, Si LMM のエネルギースペクトルを微分した peak-peak 高さで評価した。なお、感度係数はこの装置付属の値を利用した。

XPS 測定では励起 X 線として Al  $K\alpha$  線を用い、スパッタリングは Ar イオンを 3kV に加速して行った。また Ti, O, Si の濃度はそれぞれ、Ti 2p, O 1s, Si 2p のスペクトルから評価した。

#### <斜入射 X 線散乱測定>

X 線散乱測定には本研究室で開発された斜入射 X 線散乱装置 (図 5-1)<sup>9)</sup> を使用した。この装置は 2 つの 2 軸ゴニオメータからなり、これらのゴニオメータの回転軸は互いに垂直になるように構成されている。水平に設置されたゴニオメータ A は  $\alpha$  と  $2\theta$  の 2 つの回転軸を持ち、もう一方のゴニオメータ B は  $\omega$  と  $\phi$  の回転軸を持っている。ゴニオメータの位置は X-Y ステージにより、入射ビームがゴニオメータ A, B の回転軸の交点を通るように精密に決められる構造になっている。また、試料はゴニオメータ B に取り付けられた試料ホルダーに固定してあるが、このホルダーは交差した傾斜微調整ステージ ( $\delta'$ ,  $\delta''$ ) と Z ステージからなり、試料表面の法線がゴニオメータ B の回転軸と一致し、かつ試料表面がゴニオメータ A の回転軸と平行にな



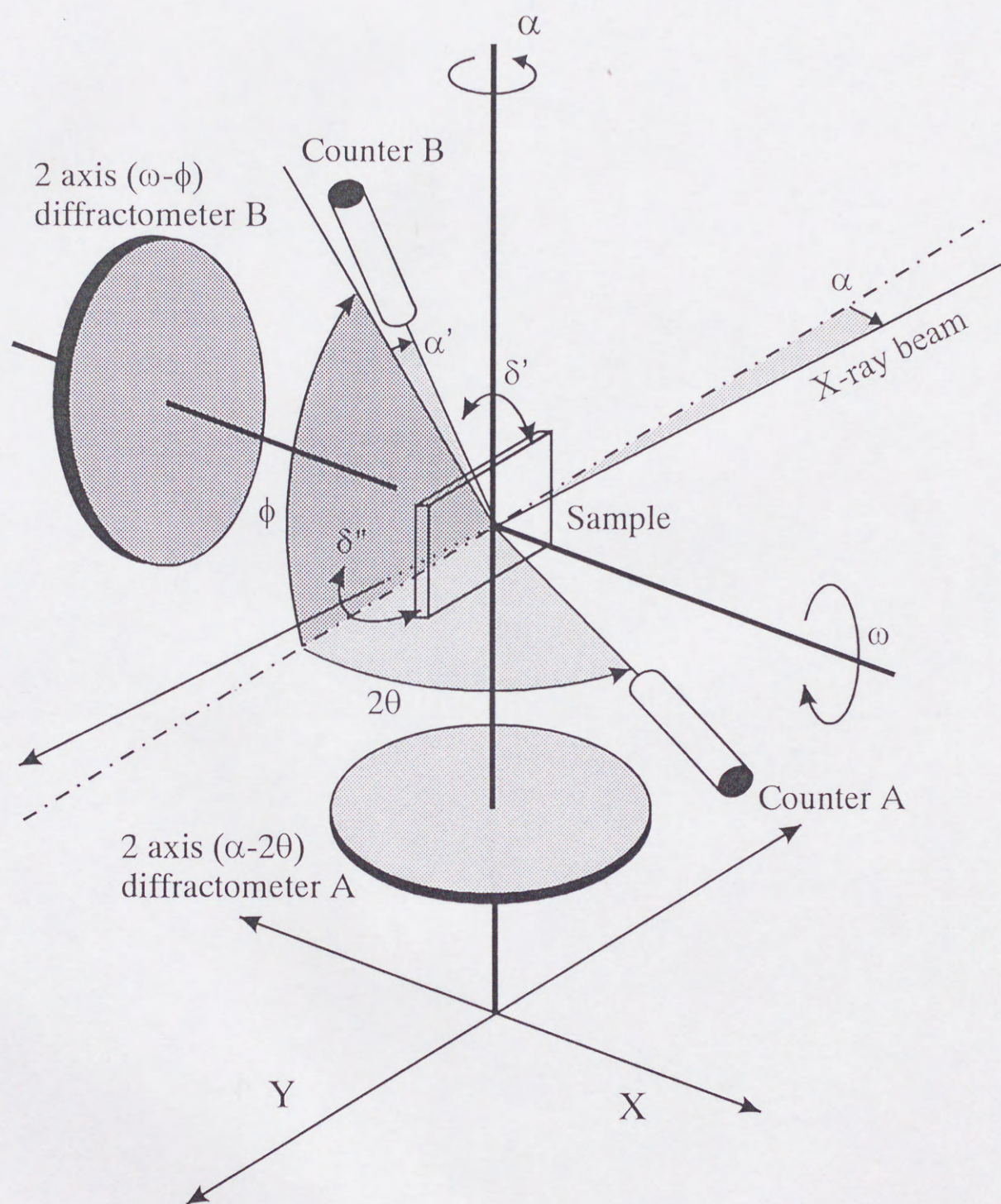


图5-1 斜入射 X 线散射装置模式图



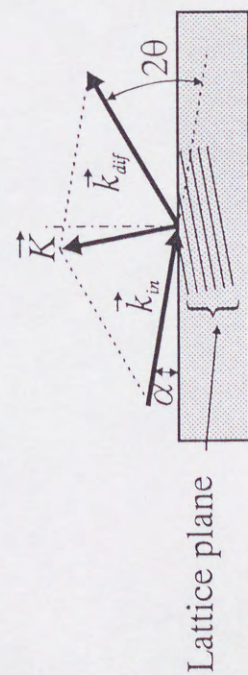
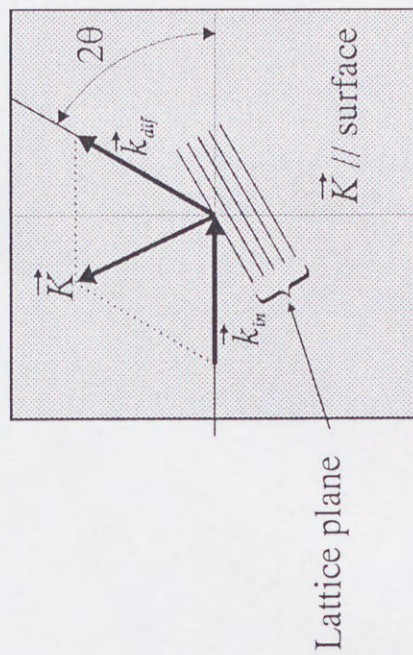
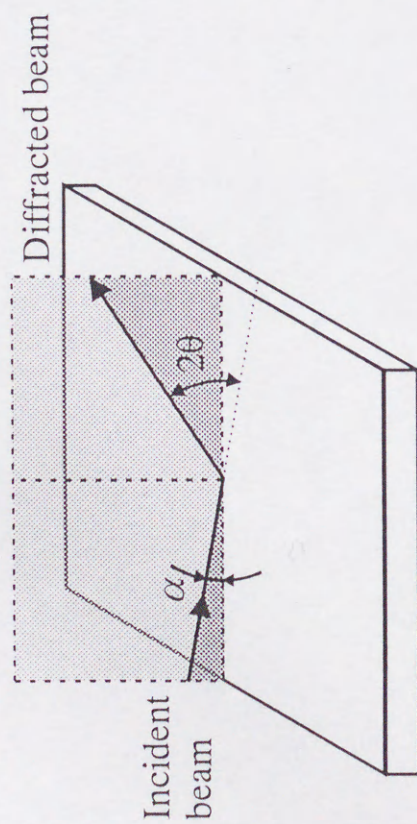
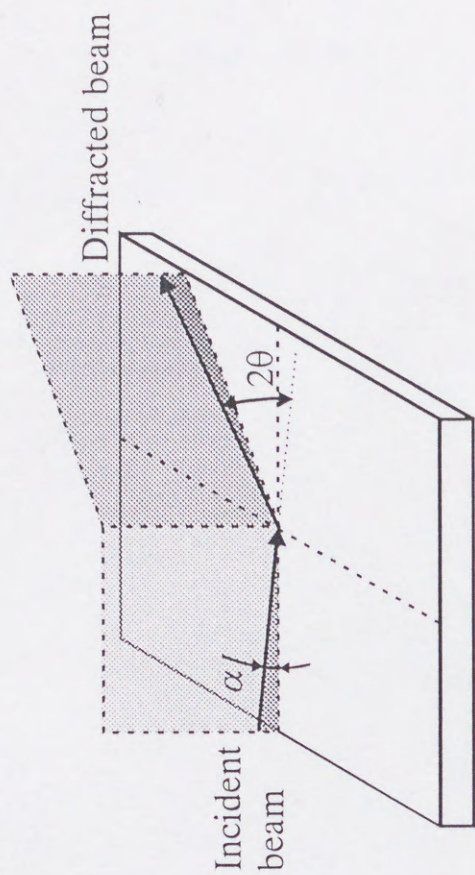
るようにセットできる機構になっている。

X線反射率測定は $\alpha$ -2 $\theta$ カップリングの走査により行い、実験結果に対し、理論曲線との比較から薄膜の膜厚、密度について評価を行った。また、この結果から全反射臨界角を求め、斜入射X線散乱測定における入射角( $\alpha$ )を決定した。

X線散乱測定では2つの異なる斜入射X線散乱ジオメトリーにより行った。1つが反射型で行う Seemann-Bohlin ジオメトリー (図 5-2(a))、もう1つが試料面内でX線散乱測定を行う GIXS ジオメトリー (図 5-2(b)) である。両手法は斜入射でX線を入射するという点で共通であるが、試料面に対する散乱面が互いに異なるため、Seemann-Bohlin ジオメトリーでは試料面に対し傾いた格子面からの回折線が得られ GIXS ジオメトリーでは試料面に垂直な格子面からの回折線が得られる。これらのジオメトリーを組み合わせることで、薄膜の相の同定に加え、結晶の配向性について評価することができる。なお、X線の入射角制御は $\alpha$ 軸の回転により行い、Seemann-Bohlin ジオメトリーではカウンター A の走査を  $2\theta$  軸の回転により行い、GIXS ジオメトリーではカウンター B の走査を  $\phi$  軸の回転により行った。

X線光源には 18kW 回転対陰極X線発生装置 (理学電機 : Rotaflex RU-300) を利用し、ターゲットには Mo を用いた。入射X線に用いる Mo  $K\alpha_1$  線 ( $\lambda = 0.07093\text{nm}$ ) の単色には Ge(111)単結晶モノクロメータを用いた。散乱X線の検出にはシンチレーションカウンターを利用した。





Top view

Side view

(b) GIXS geometry

(a) Seemann-Bohlin geometry

図5-2 斜入射 X線散乱ジオメトリー模式図. (a) Seemann-Bohlin ジオメトリー. (b) GIXS ジオメトリー.  $\vec{K}$  は散乱ベクトルをあらわす.



### 5.2.2 結果および考察

#### < AES による深さ方向分析 >

図 5-3 に AES による Ti/Si, TiO<sub>x</sub>/Si の深さ方向分析の結果を示す。何れの結果でも試料最表面に高濃度の酸素が検出されたが、これは大気暴露中に酸素の吸着あるいは酸化が生じたことによる。また、Ti/Si 界面での酸素の存在は薄膜蒸着前に基板表面が酸化したためである。以上の点を除き、AES スペクトル上に存在するノイズに起因した見かけ上の濃度のゆらぎを考慮すると、深さ方向で組成分布は均一といえる。

ただし、この AES により得られた結果には、その解釈を行う場合、注意すべき問題点がある。第一に、通常 AES 法による薄膜の膜厚評価には薄膜のスputタリングタイムの比較により行われているが、この方法で TiO<sub>x</sub>/Si の Ti/Si に対する相対的な膜厚を求めると 84%と見積もることができる。ただし、TiO<sub>x</sub>/Si と Ti/Si のスputタリングレートは必ずしも等しくはないため、この方法で膜厚を見積もることには問題がある。第二の問題点として、AES により求められる TiO<sub>x</sub>/Si の Ti と酸素の濃度比は約 1:4 であるが、この値は明らかに酸素が過剰に見積もられている。この原因は Auger ピーク強度の評価法に問題があるためである。AES では Auger ピークの強度評価を行う場合、その微分ピークの強度を評価する方法が用いられているが、この方法では測定元素の電子状態が変化すると、Auger ピークがブロードになり、その結果、微分ピークが小さくなり実際の濃度よりも小さく見積もってしまうという欠点がある。今回測定を行った TiO<sub>x</sub>/Si の Ti の Auger スペクトルがブロードになった要因として、以下の項目をあげることができる。

- 1) 一般に酸化物の Auger ピークはその元素状態の Auger ピークよりブロードになる。
- 2) スputタリングのイオン衝撃により Ti 2p 電子レベルが変化し、このことで Ti の Auger スペクトルがブロードになった。

この結果として、Ti 濃度が小さく見積もられ、相対的に酸素が大きく見積もられたと考えられる。



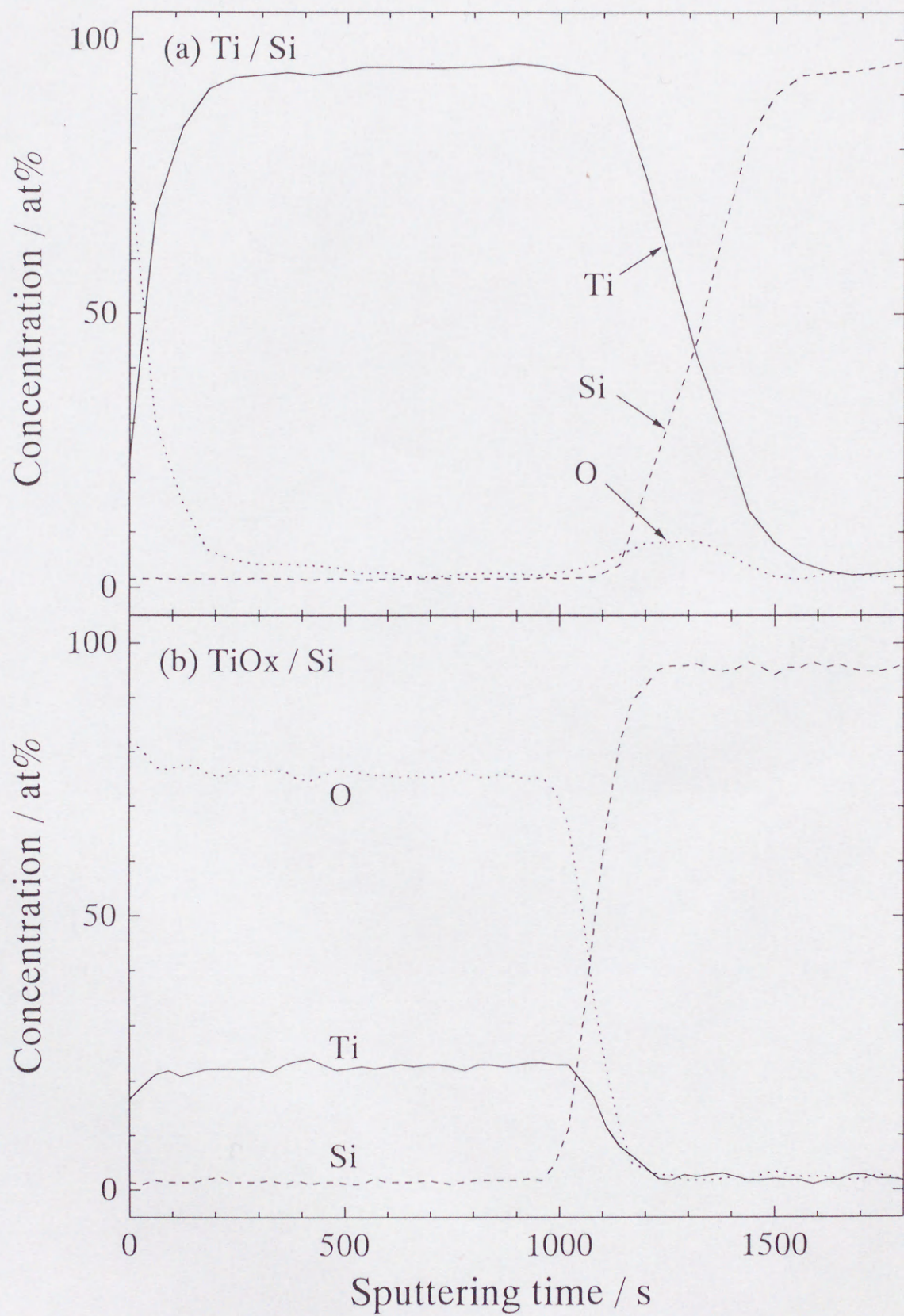


図5-3 AESによる深さプロファイル. (a) Ti/Si, (b) TiO<sub>x</sub>/Si. 実線, 破線, 点線はそれぞれTi, Si, Oをあらわす.



XPS では元素の濃度を求める際に、スペクトルの面積強度で求めるため、スペクトル強度の見積もりに AES のような大きな誤差は生じない。そこで、TiO<sub>x</sub>/Si の Ti と酸素の濃度比について確認するため、XPS による深さ方向分析を行った。図 5-4 に XPS による TiO<sub>x</sub>/Si の深さプロファイルを示す。XPS から得られる Ti と酸素の濃度比は約 2:3 である。ただし、この結果でも Ti 酸化物は選択スパッタにより酸素が優先的にはぎとられ、つまり還元されるため、正しい組成比を示しているわけではない。図 5-5 にスパッタ時間による TiO<sub>x</sub> の Ti 2p スペクトル変化を示す。スパッタリング前の TiO<sub>2</sub> のシャープなピークは、スパッタリングにより TiO が生成され、ブロードなピークに変化しているのがわかる。このスペクトルの変化はスパッタリングにより酸素が優先的にはぎ取られたため、すなわち還元が起こったためである。

以上の電子分光法から得られた結果より、スパッタリングにより試料の変質が生じる系では、組成比あるいはスペクトルの位置・形状のみから、相の同定あるいは化学結合状態の推定を行うことは難しく、つまり、電子分光法のみで薄膜構造を十分に評価することは困難と言える。

#### < X線反射率測定 >

図 5-6 に Ti/Si, TiO<sub>x</sub>/Si からの X 線反射曲線を示す。2つのプロファイルにはそれぞれ固有の位置に全反射臨界角が現れている。この全反射臨界角は表面物質の密度をパラメーターとしており（(2-10) 式参照）、この臨界角の位置から Ti/Si, TiO<sub>x</sub>/Si の密度を見積もることができる。また、高角側で見られる振動構造は薄膜表面、薄膜／基板界面で反射された X 線の干渉現象によるもので、振動周期は主に薄膜の膜厚をパラメーターとしている。これらのことを念頭におき理論曲線<sup>9)</sup>の計算を行った結果を実線で示す。この計算から薄膜の密度は Ti/Si が 4.5 Mg/m<sup>3</sup>、TiO<sub>x</sub>/Si が 4.9 Mg/m<sup>3</sup> と見積もることができた。Ti/Si の密度はバルク密度とほぼ一致するが、TiO<sub>x</sub>/Si の密度は TiO<sub>2</sub> のバルク密度 4.25 Mg/m<sup>3</sup> よりも大きく、TiO<sub>x</sub> が原材料である TiO<sub>2</sub> ではなく、高密度を有する Ti の低級酸化物であることを示唆している。このような蒸着物質の還元現象は試料作製時の高真空下で還元されたためと考えられる。なお、この酸化物の構造の詳細については斜入射 X 線散乱測定の結果で述べる。



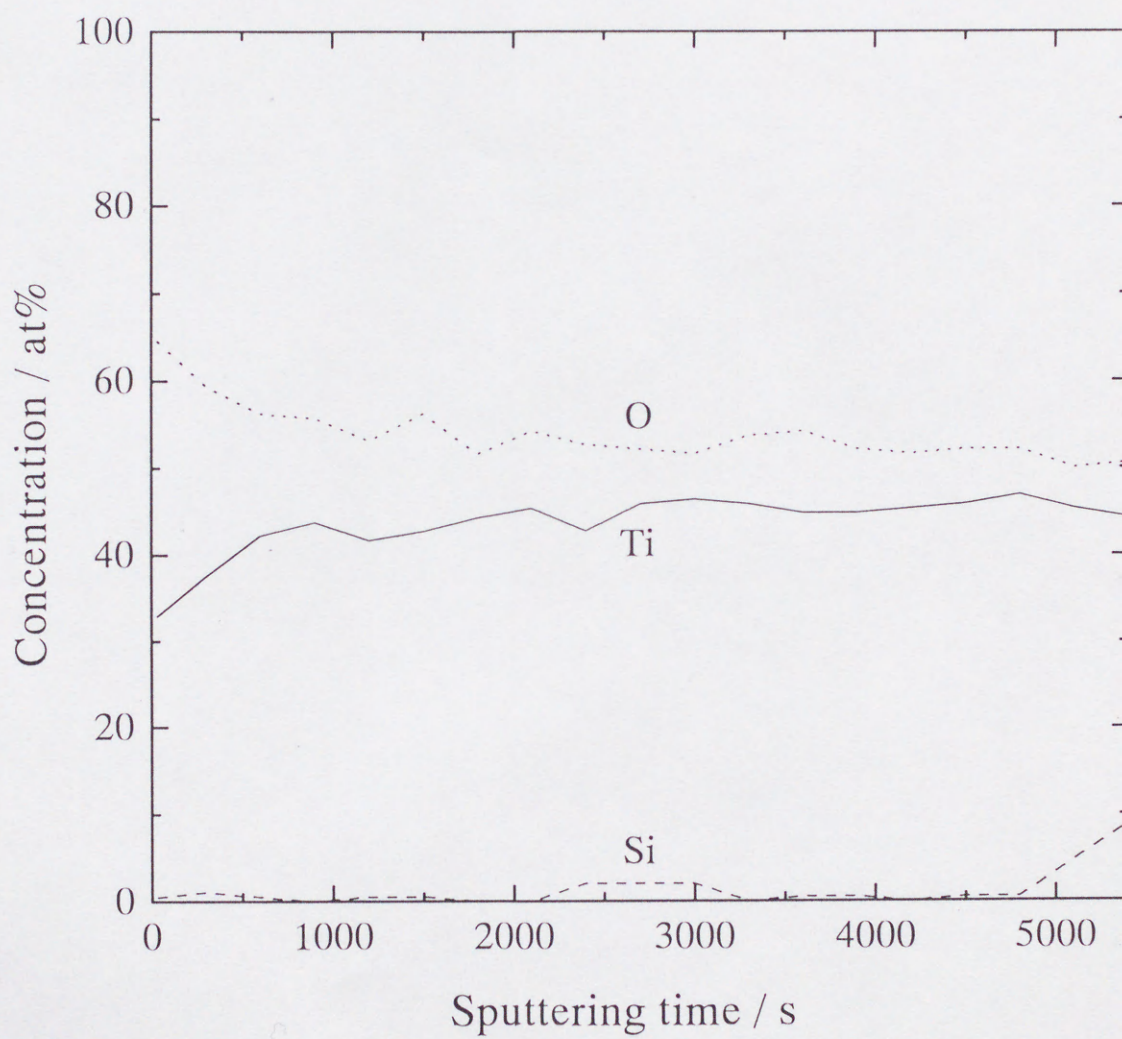


図5-4  $\text{TiO}_x/\text{Si}$ のXPSによる深さプロファイル.



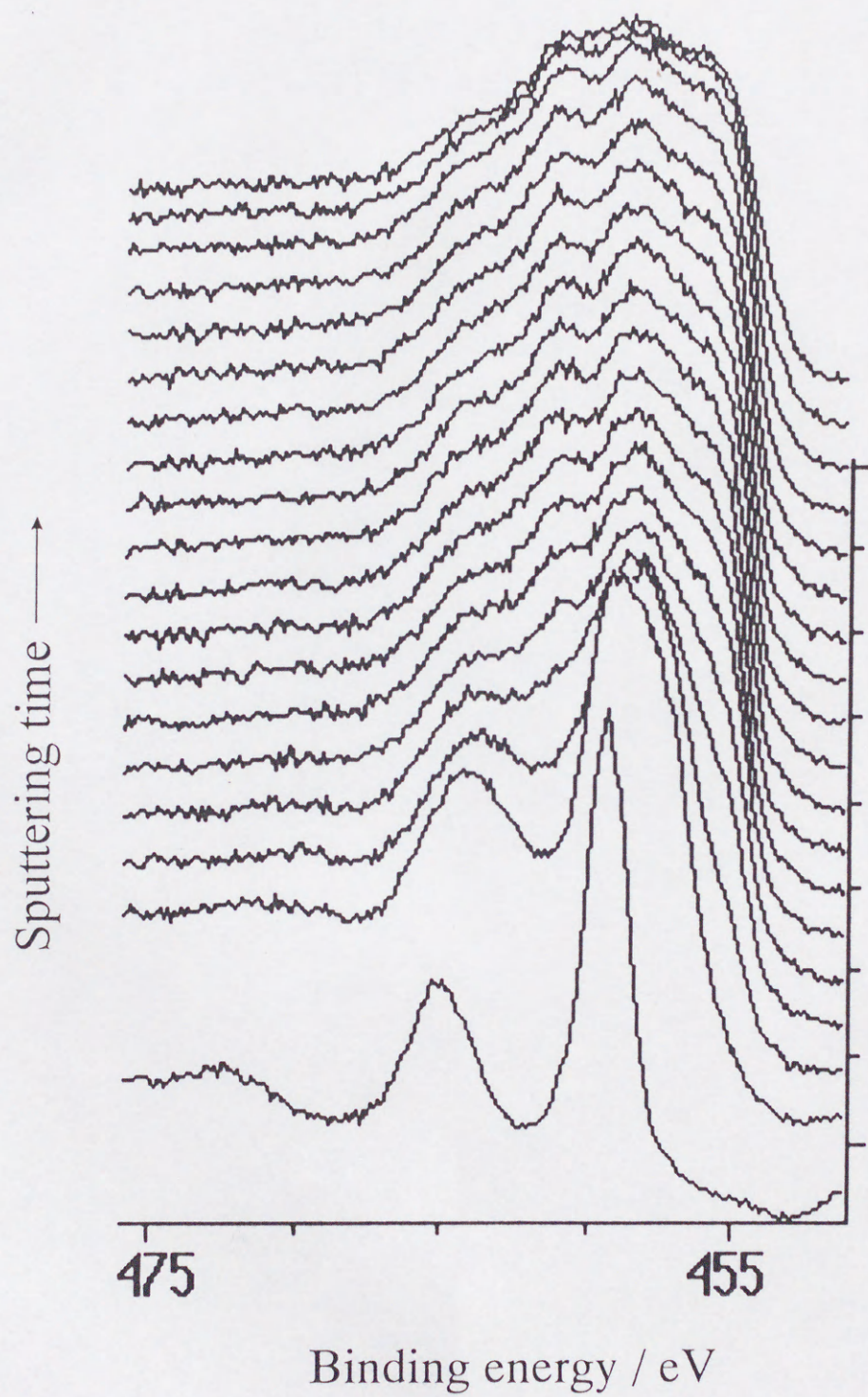


図5-5 スパッタ時間によるTiO<sub>x</sub>/SiのTi 2pスペクトルの変化.



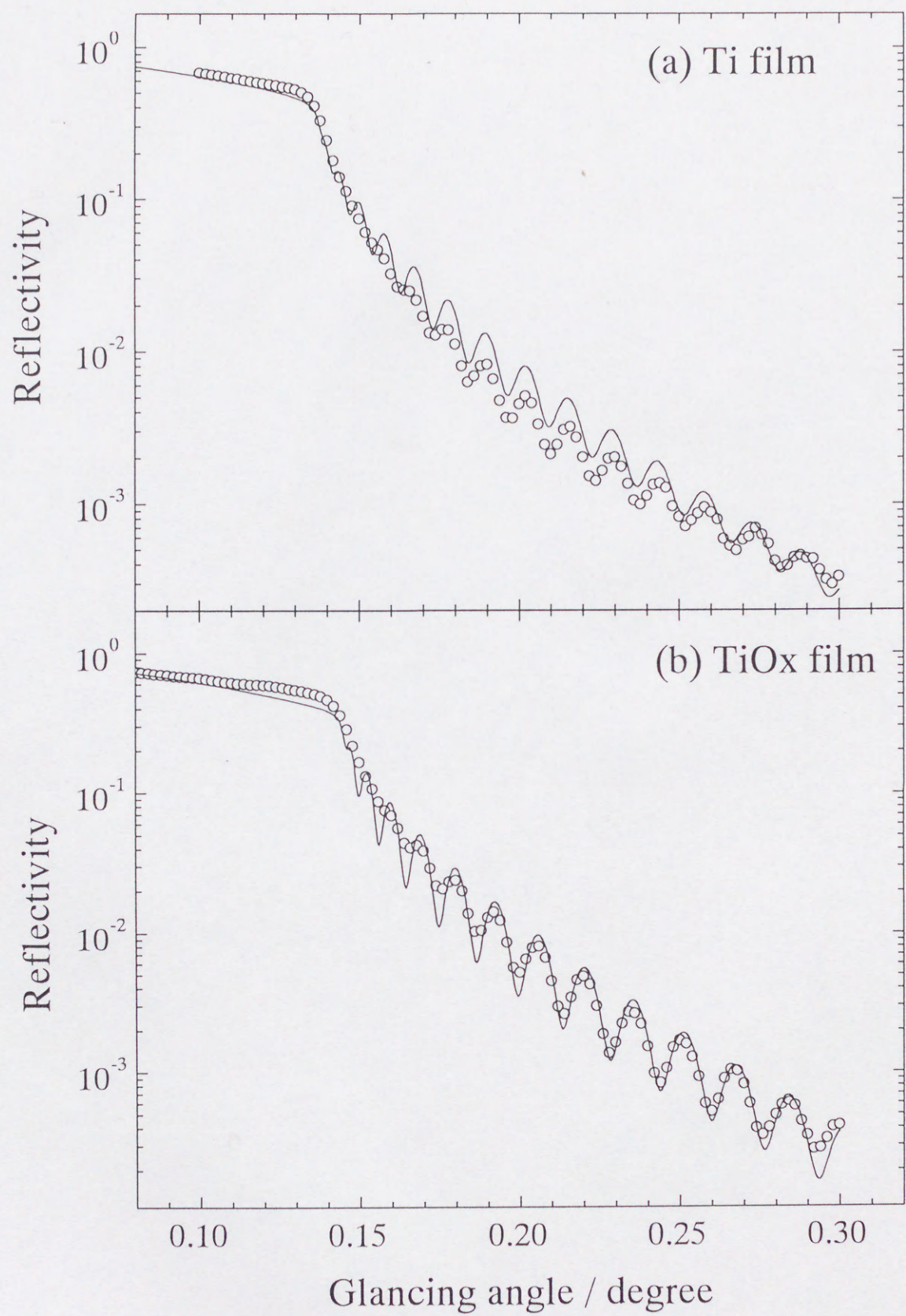


図5-6 (a)Ti/Si, (b)TiOx/SiのX線反射率プロファイル.  
丸印, 実線はそれぞれ実験結果と理論曲線をあらわしている.



薄膜の膜厚は Ti/Si が 116.0 nm, TiO<sub>x</sub>/Si が 103.5 nm と求めることができた. この結果から TiO<sub>x</sub>/Si の膜厚は Ti/Si の 89%と求めることができるが, 先に示した AES で求められた Ti/Si に対する TiO<sub>x</sub>/Si のスパッタリングタイムが 84%であることを考えあわせると, Ti/Si, TiO<sub>x</sub>/Si の両者のスパッタリングレートはほぼ同等であることがわかる.

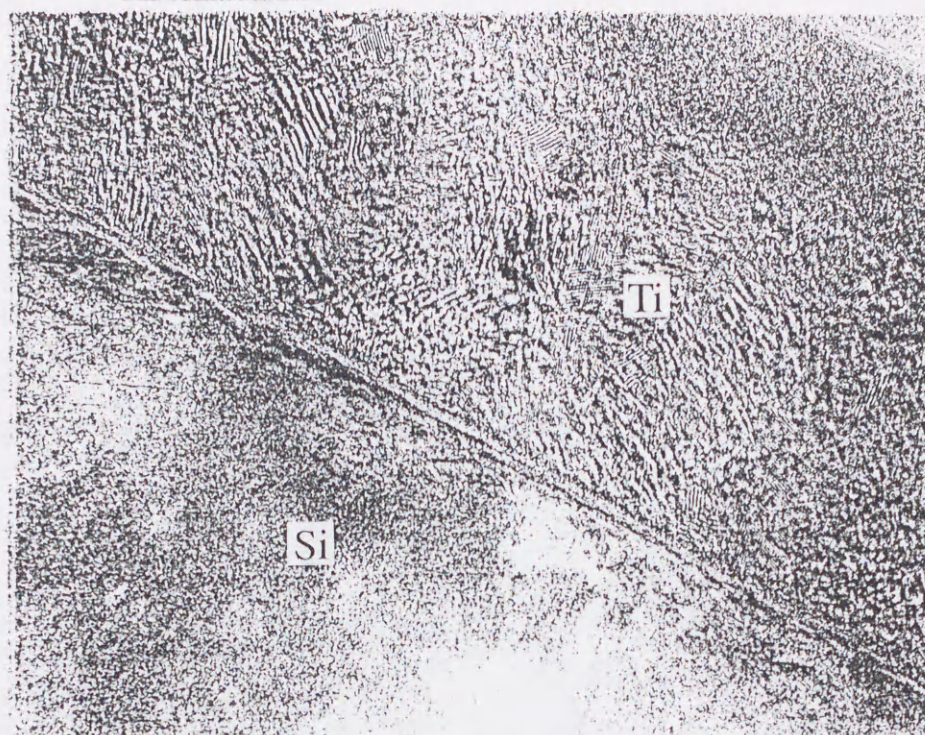
#### <斜入射 X線散乱測定>

始めに Ti/Si, TiO<sub>x</sub>/Si の断面 TEM 写真を図 5-7 に示す. 何れの薄膜も Si wafer 上に鋭い界面を介し, 均一な膜厚を持った薄膜が形成されていることがわかる. 特に TiO<sub>x</sub>/Si の原子配列に注目すると, 特定方向への原子の配列が確認できる. このような原子配列は結晶の配向を意味している. ただし, この写真のみから, その構造について議論を行うことは難しい. そこで, これら配向した薄膜に関する構造情報を以下に示す X線散乱測定により明らかにした.

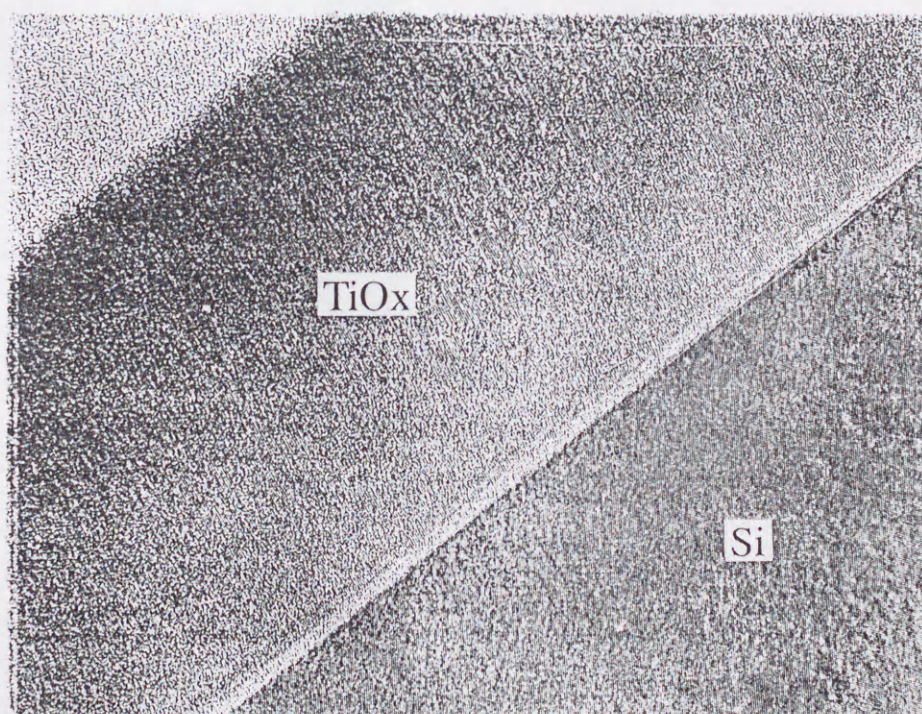
薄膜の結晶構造, 特にその配向性を評価するため, GIXS および Seemann-Bohlin の 2 つ異なる斜入射 X線散乱ジオメトリーによる測定を行った. 図 5-8 は Ti/Si について GIXS ジオメトリー(図 5-8(a))ならびに Seemann-Bohlin ジオメトリー(図 5-8(b))で得られた X線回折パターンを示す. なお参考に, 実線で示す実験結果と共に JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) card から与えられる純 Ti (hexagonal) の各回折ピークの相対強度比をヒストグラムで示す. 2 つのジオメトリーで測定された各回折ピークの相対強度比は互いに異なり, さらに JCPDS card から与えられる強度比とも著しいズレが存在する. 特に Seemann-Bohlin ジオメトリーで低強度あるいは存在しない 100, 110 の回折ピークが, GIXS ジオメトリーでは強く観察される. これは, Ti/Si 薄膜が c-axis 配向で Si 基板上に成長していることを意味している.

図 5-9 は TiO<sub>x</sub>/Si について GIXS ジオメトリー(図 5-9(a))ならびに Seemann-Bohlin ジオメトリー(図 5-9(b))で測定した X線回折パターンである. まず, その回折パターンから TiO<sub>x</sub> が X線反射率測定で予測されたように Ti の低級酸化物である Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(rhombohedral)であることが判明した. ヒストグラムは JCPDS card から与えられる Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各回折線の強度比であるが, GIXS および, Seemann-Bohlin ジオメトリー





(a) Ti/Si



(b) TiO<sub>x</sub>/Si

図5-7 (a)Ti/Siおよび(b)TiO<sub>x</sub>/Siの断面TEM写真.



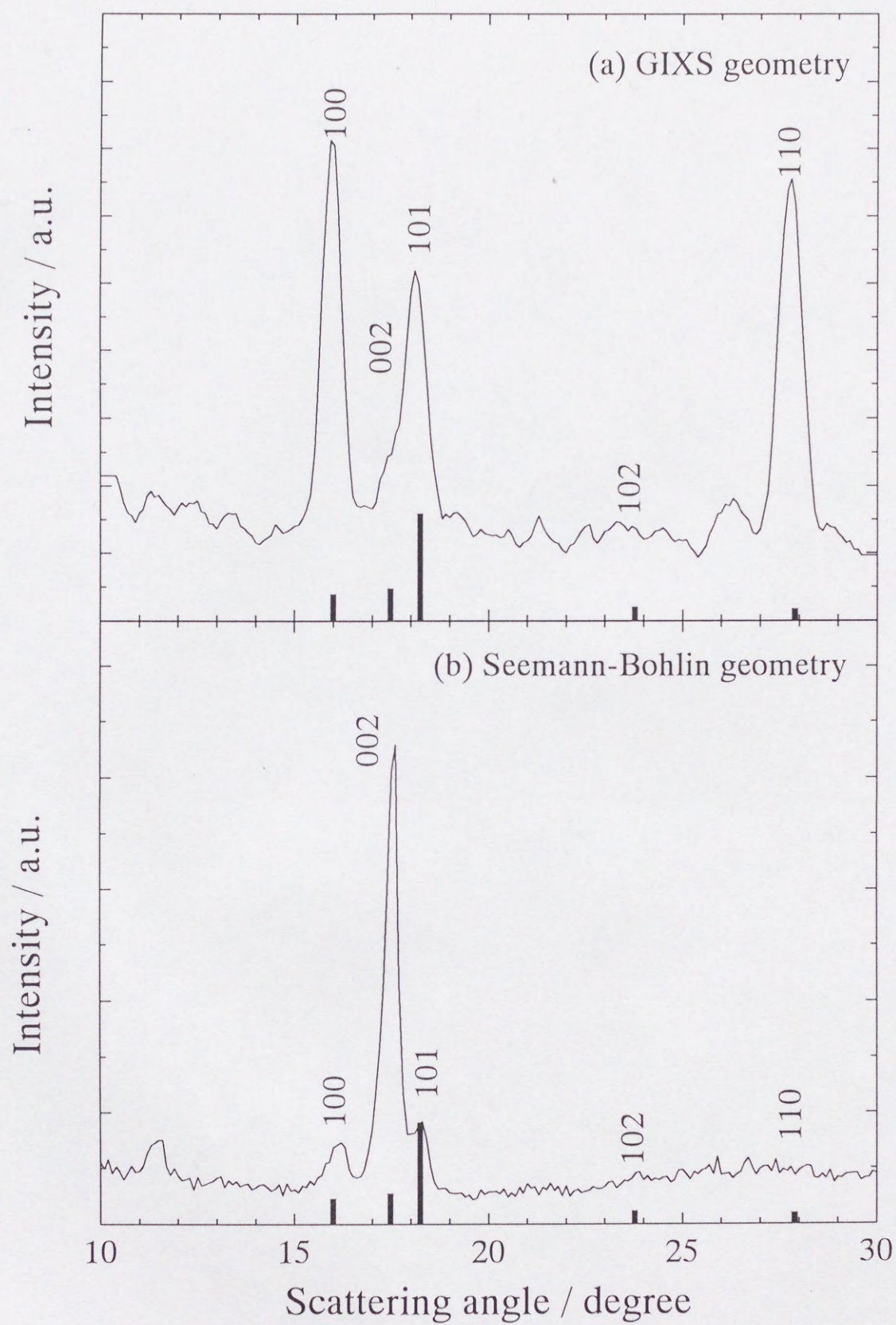


図5-8 Ti/SiのX線回折プロファイル. (a)GIXSジオメトリー,  
(b)Seemann-Bohlinジオメトリー.  
ヒストグラムはJCPDS cardから得られた各回折線の強度比.



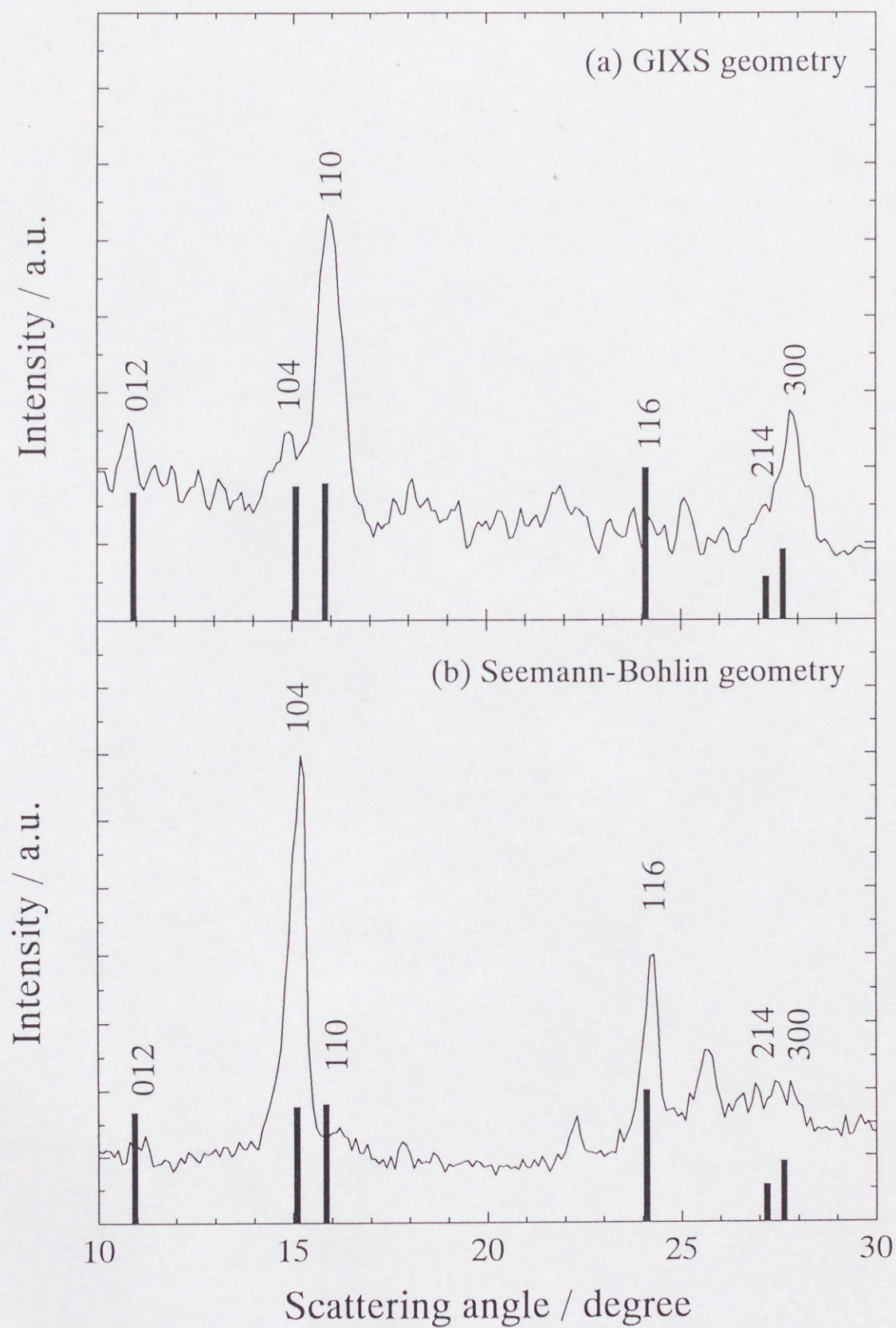


図5-9  $\text{TiO}_x/\text{Si}$ のX線回折プロファイル. (a)GIXSジオメトリー,  
(b)Seemann-Bohlinジオメトリー.  
ヒストグラムはJCPDS cardから得られた各回折線の強度比.



で測定された回折線のピーク強度比と合致しない。また、両ジオメトリーの各回折ピークの強度比も異なっており、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  が配向していることを示唆している。両ジオメトリーで見られる回折ピークの強度比を比較すると、GIXS ジオメトリーでは 110, 300 の回折ピークが高強度で観測されるが、Seemann-Bohlin ジオメトリーではほとんど計測されない。このことは、 $\text{Ti}_2\text{O}_3/\text{Si}$  もまた *c*-axis 配向で Si 基板上に成長していることを示している。なお、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  の各回折線のピーク位置は JCPDS card が示す位置とわずかにずれているが、これは薄膜内部の残留応力によるものと考えられる。



### 5.2.3 小括

多結晶 Ti,  $\text{TiO}_x$  薄膜について, 斜入射 X 線散乱法ならびに電子分光法を用いた構造キャラクタリゼーションを行い, 次のような結果を得た.

- (1) AES の深さプロファイルから Ti/Si,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  薄膜の組成の均一性について確認した. また, 薄膜のスパッタ時間と X 線反射率法から求めた薄膜の膜厚から Ti/Si,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  のスパッタリングレートはほぼ同等であることが判明した.
- (2) X 線反射曲線から Ti/Si,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  薄膜の密度・膜厚が求められ,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  の密度は, その原材料とする  $\text{TiO}_2$  のバルク密度より大きく,  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  は低級酸化物であると考えられる.
- (3) GIXS および Seemann-Bohlin ジオメトリーによる X 線散乱測定から  $\text{TiO}_x/\text{Si}$  薄膜が  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  であることが同定できた. また, Ti および  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜結晶の配向性の存在を確認し, 何れの試料も c-axis 配向を持つことが明らかになった.

以上の結果から, 斜入射 X 線散乱法が多結晶薄膜の構造解析に優れた性能を有することを示すことができた. 特に超高真空下や試料破壊による試料変質が問題となる酸化物薄膜の構造解析には非常に有効な手法であることが立証された.



### 5.3 斜入射X線散乱法による $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$ 超格子多層膜の構造解析<sup>7)</sup>

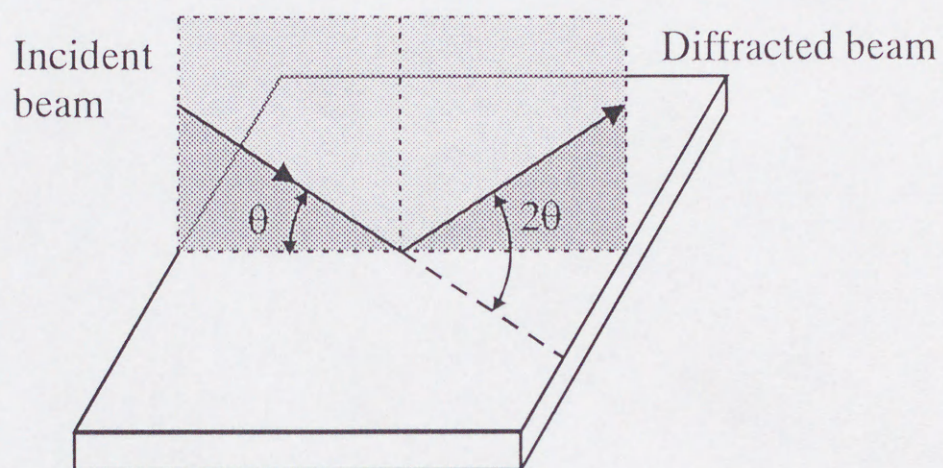
近年、超格子を用いた新しいデバイスが物理的・化学的にユニークな特性を示すことから、様々な分野で注目されている。この応用例の1つに軟X線モノクロメーターがある。この場合、例えばCとWのような軽元素と重元素を交互に積層することで効果的に十分な散乱強度を得ることに成功している。磁性体多層膜もまた超格子の応用例の1つである。特に巨大磁気抵抗 (Giant magnetoresistance ; GMR) 効果を示す超格子膜については積極的に研究が進められている。例えば、 $\text{Co}/\text{Cu}$  多層膜の場合、磁気抵抗率は4.2 Kで78 %、室温で48 %であることが報告されている<sup>8)9)</sup>。GMR 効果に加え、このような多層膜は、その非磁性層の厚さの増加に伴い、強磁性状態と反強磁性状態の間で振動することが見いだされている<sup>8)9)</sup>。このような興味深い特性はそれを構成する層の原子の配置に強く依存するが、その相関については構造情報の不足から、その議論は十分に行われているとは言い難い。ところで、超格子の原子の配置はそれぞれの層に形成されている格子歪みに強く影響を受ける。したがって、超格子に存在する格子歪みを正確に評価することは超格子の特性を理解する上で不可欠である。

超格子膜の構造を評価する手法の1つとして反射型の $\theta$ -2 $\theta$  X線回折法 (図 5-10) がある。このジオメトリーで得られる回折ピークからは、格子歪み、モザイク結晶による方位のずれの分布といった構造情報の評価を行うことができる。しかしながら、 $\theta$ -2 $\theta$  X線回折法のみで評価・解析を行った場合、情報は試料面に平行な格子面からの1次元的な情報に限定されるという問題がある。

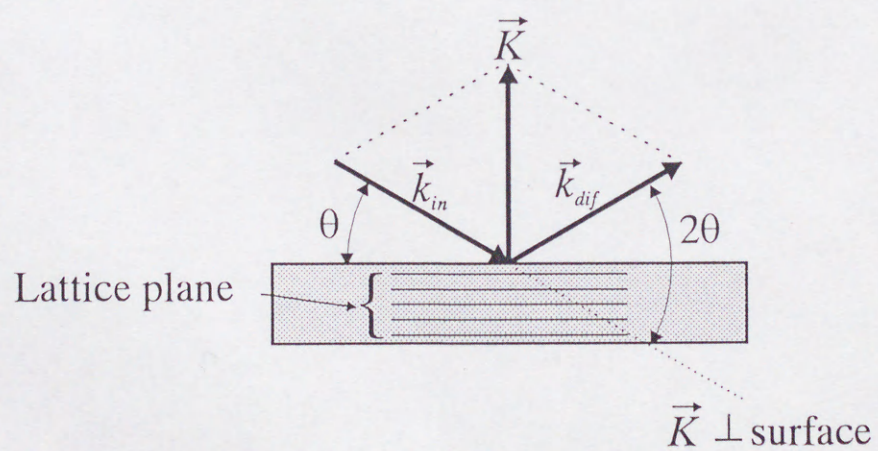
GIXS ジオメトリーによる斜入射X線散乱法は入射X線を試料面に対しほぼ平行に入射し、散乱X線を試料面内面で測定を行っている (図 5-2(b))。このため GIXS ジオメトリーにおける散乱ベクトルは $\theta$ -2 $\theta$  X線回折ジオメトリーの散乱ベクトルと垂直になり、得られる結晶構造情報は試料面に垂直な格子面からの情報となる。実際に、GIXS ジオメトリーによるX線散乱測定から  $\text{GaAs}/\text{Al}$  超格子膜の格子歪み<sup>10)</sup>あるいは  $\text{Ge}$  単結晶表面での表面再配列<sup>11)</sup>などが評価されている。ただし、この手法のみで表面結晶構造を評価した場合、2次元的な評価にとどまる。

実際の超格子膜材料は立体的な広がりがあり、その意味で立体的な構造評価が必





(a)  $\theta$ - $2\theta$  X-ray diffraction geometry



(b) Side view of sample

図5-10 (a)  $\theta$ - $2\theta$  X線回折ジオメトリー模式図. (b) 散乱ベクトルと格子面の関係.



要である。このような観点から、本節では  $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子膜について、 $\theta$ - $2\theta$  X線回折測定に加え、斜入射 X線散乱測定を行うことで、超格子膜に異方的に形成された格子歪みを立体的に評価した結果について述べる。



### 5.3.1 実験方法

#### < 試料 >

試料には GMR 特性を示す  $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子膜を用いた。基板には  $\text{MgO}(110)$  単結晶を用いており、到達真空度は  $5 \times 10^{-7}$  Torr 以下まで排気し、イオンビームスパッタ法により Ar を  $1.3 \times 10^{-7}$  Torr まで導入して作製されている。 $\text{Co}_9\text{Fe}$  合金層と Cu 層の膜厚は、 $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(0.8 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(2.0 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(3.2 \text{ nm})$  で作製され、それぞれ 16 周期積層してある (図 5-11)。なお、これらの試料が示す GMR 特性の詳細については、猪俣ら<sup>12)</sup>により報告されている。

#### < X線散乱測定 >

測定は図 5-1 に示す斜入射 X 線散乱装置を利用した。

始めに X 線反射率測定を行い、全反射臨界角の位置を求め、同時に薄膜の膜厚について確認した。反射型の  $\theta$ - $2\theta$  X 線回折ジオメトリーによる測定はディフракトメーター A ( $2\theta$  軸) により、GIXS ジオメトリーによる測定はディフракトメーター B の回転 ( $\phi$  軸) により行った。なお、GIXS ジオメトリーで測定を行う場合の X 線の入射角は十分な散乱強度が得られるよう X 線反射率測定から求めた全反射臨界角を入射角とした。

X 線光源には 18kW 回転対陰極 X 線発生装置を利用し、ターゲットには Cu を用い、Cu  $K\alpha$  線 ( $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ ) の単色化には  $\text{Ge}(111)$  単結晶モノクロメータを用いた。



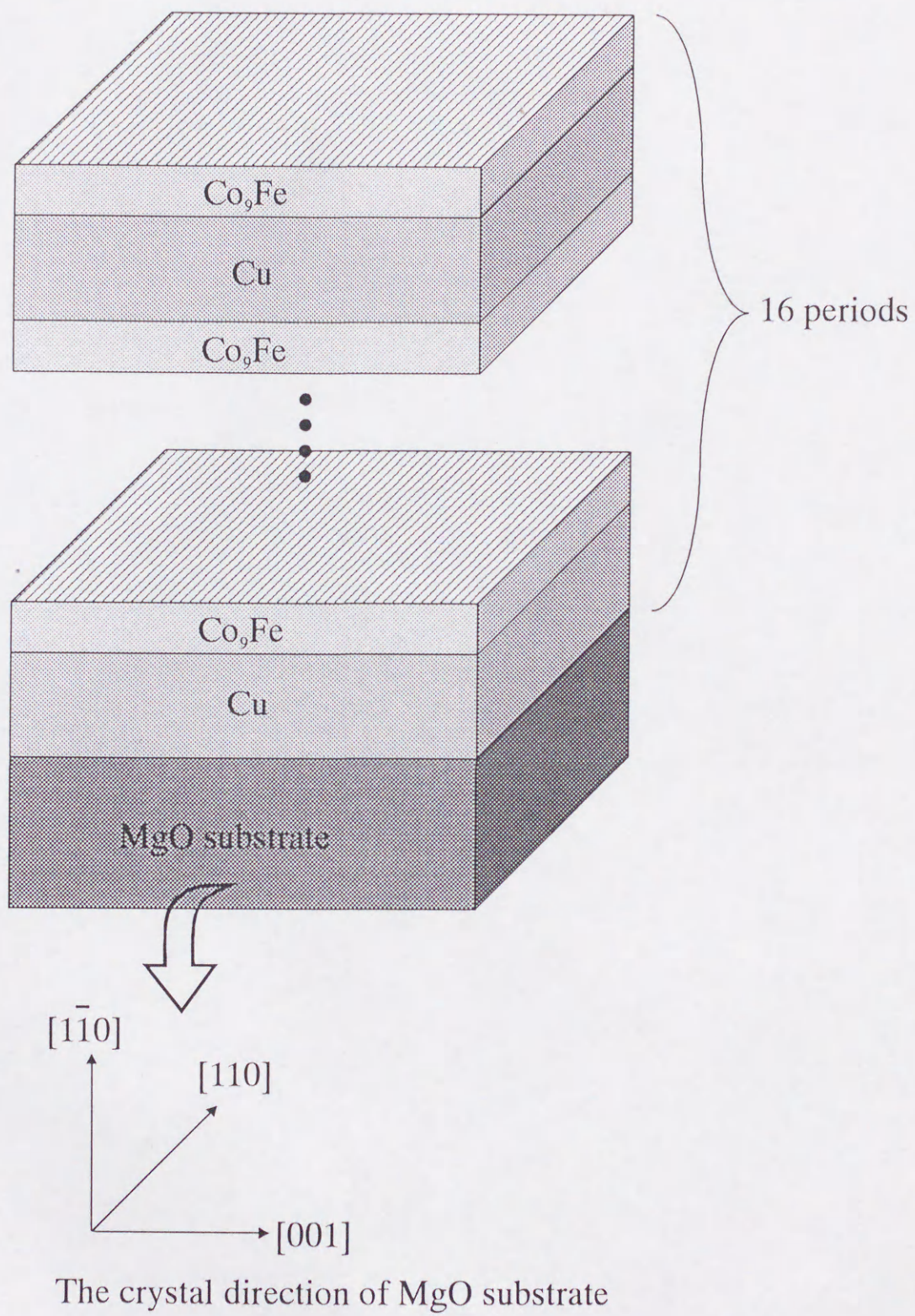


図5-11 Co<sub>9</sub>Fe/Cu超格子試料模式図（下図は単結晶MgO基板の結晶方位）。



### 5.3.2 結果および考察

#### < X線反射率測定 >

図 5-12(a)-(c)はそれぞれ  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(0.8 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(2.0 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(3.2 \text{ nm})$ 超格子膜の X線反射曲線である。図 5-12(a)の挿入図に示す全反射臨界角近傍の拡大図から明らかなように、臨界角の位置は  $6.91 \text{ mrad}$  にあらわれている。この臨界角の位置は何れの試料でもほぼ同位置に現れた。よって、GIXS 測定における試料への X線の入射角 $\alpha$ は  $6.91 \text{ mrad}$  とした。さらに、これらの曲線は明確な振動構造を示している。これらの振動構造は試料表面ならびに  $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  界面、薄膜/基板界面で反射された X線の干渉により生じた結果であり、振動周期は主に薄膜の膜厚に依存する。これらの振動構造に対し、破線で示す理論曲線<sup>9)</sup>との比較を行うことで、 $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子の周期長が試料作製の際に見積もられた値とよく一致することを確認できた。なお、実験曲線と理論曲線には絶対強度にずれが見られるが、これは装置のジオメトリー因子、あるいは薄膜表面のラフネスによるものである。ただし、理論曲線のフィッティングは振動周期から求められる薄膜の膜厚評価を目的としており、絶対強度の一致は行っていない。

#### < Cu 結晶内格子歪みの評価 >

Cu 結晶(fcc)の結晶方位は MgO 結晶の結晶方位(図 5-11)に平行で、試料面垂直方向に $[1\bar{1}0]$ 、試料面内方向で $[001] \times [110]$ の方位を持つことが $\theta$ -2 $\theta$  X線回折測定ならびに GIXS 測定から判明した。まず、試料面内方向に形成された格子歪みは GIXS ジオメトリーにより Cu 200 反射ならびに Cu 220 反射を測定し、評価した。次に試料面垂直方向あるいは試料面内方向で形成される格子歪みの大きさがそれぞれの方向によりどのような影響を受けるか調べるため、 $\theta$ -2 $\theta$  X線回折測定ならびに GIXS 測定で評価を行った。

$\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(0.8 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(2.0 \text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0 \text{ nm})/\text{Cu}(3.2 \text{ nm})$ 超格子について Cu 200 反射を測定した結果を図 5-13 に示す。なお、これらのピーク強度は比較のため 1 に規格化してある。Cu 層の厚さが  $3.2 \text{ nm}$  から  $0.8 \text{ nm}$  に小さくなるに従い、それぞれのピーク位置は高角側にシフトし、参照に示した JCPDS card から



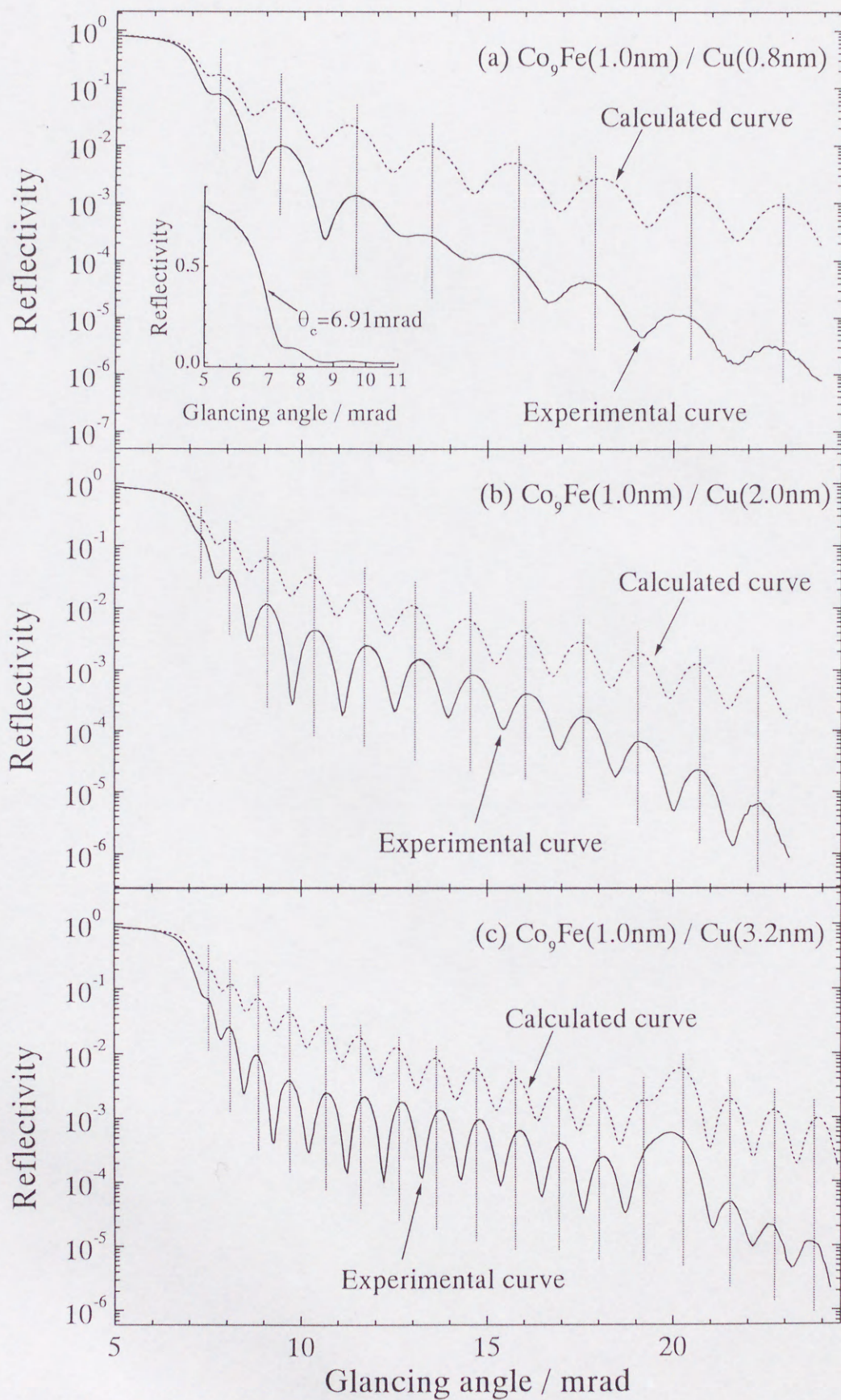


図5-12  $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$ 超格子からのX線反射曲線. 実線が実験結果, 破線が理論曲線をあらわしている.

(a)  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(0.8\text{ nm})$  (b)  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(2.0\text{ nm})$   
(c)  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(3.2\text{ nm})$ .



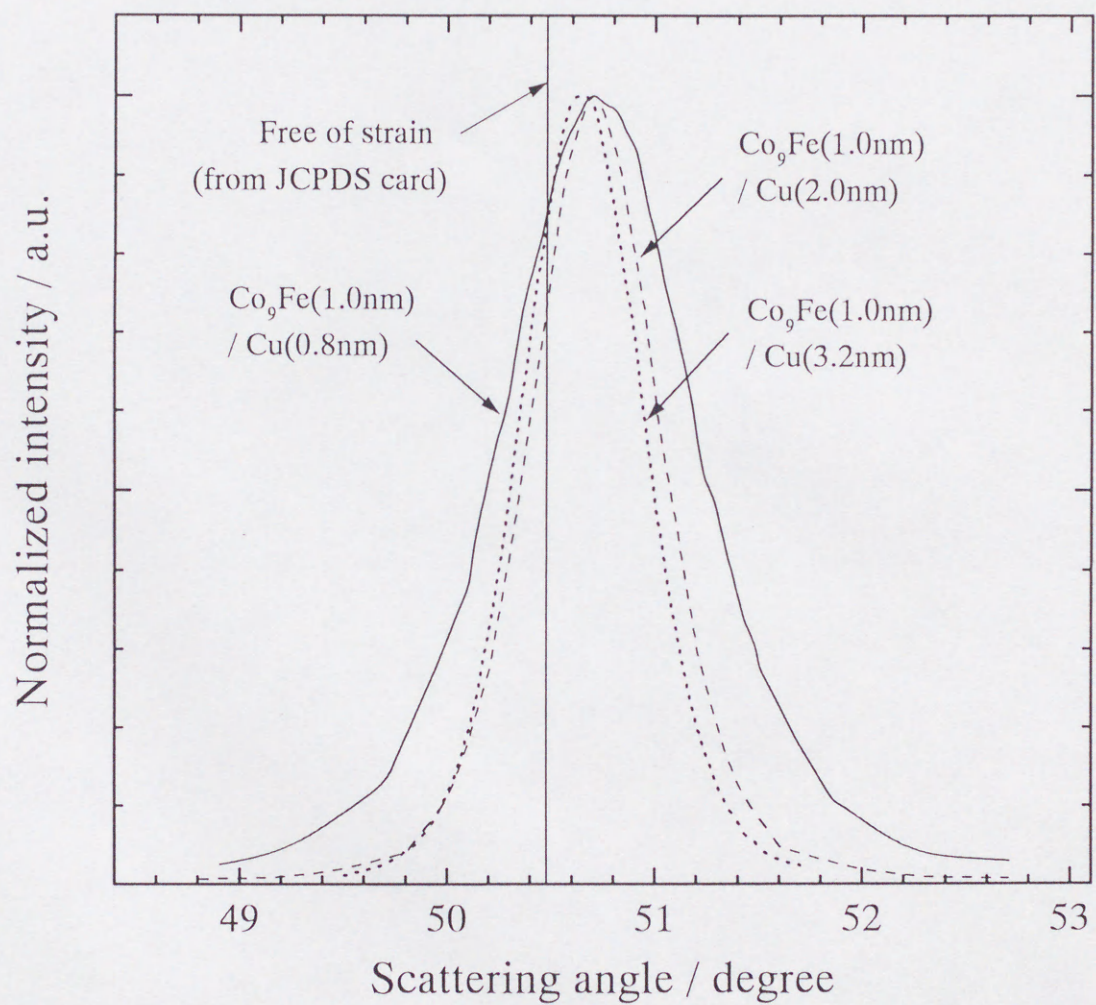


図5-13 GIXSジオメトリにより測定したCu 200反射. 実線, 破線, 点線はそれぞれ Co<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(0.8 nm), Co<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(2.0 nm), Co<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(3.2 nm)超格子から得た結果を示す.



求められる位置 ( $50.478^\circ$ ) からのシフトが大きくなることがわかる。高角側へのピークシフトは Cu 格子が[001]方向に収縮していることを意味しており、特に、Cu 層の厚さが小さくなることで格子の収縮が助長されることがわかる。さらに、 $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(0.8\text{ nm})$ のピークは、その半値幅 (FWHM : Full Width at Half Maximum) が他のピークに比べ大きい。FWHM の増加は Cu 格子の乱れに反映した結果であり、この乱れは主に Cu 結晶がモザイク状の方位の乱れに起因している。したがって、Cu 層の厚さが小さくなることで、Cu 結晶にモザイク状の方位の乱れが顕著になることがわかる。

図 5-14(a)は  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(0.8\text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(2.0\text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(3.2\text{ nm})$ 超格子について GIXS ジオメトリーで測定した Cu 220 反射である。全てのピークは JCPDS card が与える位置より高角側にあらわれた。先に述べたように、このようなピークシフトは格子の収縮を意味しており、Cu 格子が[001]方向と同様に[110]方向でも収縮している。なお、 $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(0.8\text{ nm})$ の Cu 220 反射の半値幅は Cu 200 の場合と同様に増加しており、この方位でも、モザイク状の結晶方位の乱れが確認できる。

[001]方向と[110]方向の格子歪みは、Cu 層の厚さの減少に伴いそれぞれの方位で収縮する点で類似しているが、ピークシフトの変化量は、[110]方向のほうが著しいことがわかる。よって、試料面内方向に形成される格子歪みの形成は方位依存性を持っていると言える。この理由から、次に示す試料面垂直方向 ( $\text{Cu}[1\bar{1}0]$ ) に形成された格子歪みを試料面内方向の格子歪みと比較を行うには Cu[110]方向の結果と比較した。

試料面垂直方向 ( $\text{Cu}[1\bar{1}0]$  方向) の格子歪みを  $\theta$ -2 $\theta$  X 回折ジオメトリーにより評価した結果を図 5-14(b)に示す。この結果を図 5-14(a)と比較すると、何れの試料においても、 $\theta$ -2 $\theta$  X 回折ジオメトリーで観測されたピーク位置が GIXS ジオメトリーで観測されたピーク位置より高角側にシフトしている。つまり、試料面垂直方向の格子歪みは、試料面内方向の場合と同様に収縮し、さらに、この収縮は面内方向より大きいことを示している。このような関係は、あらゆるタイプの超格子にはあてはまらないが、結晶方位が超格子に存在する格子歪みを評価する上で重要なパラメーターであることが明らかになった。



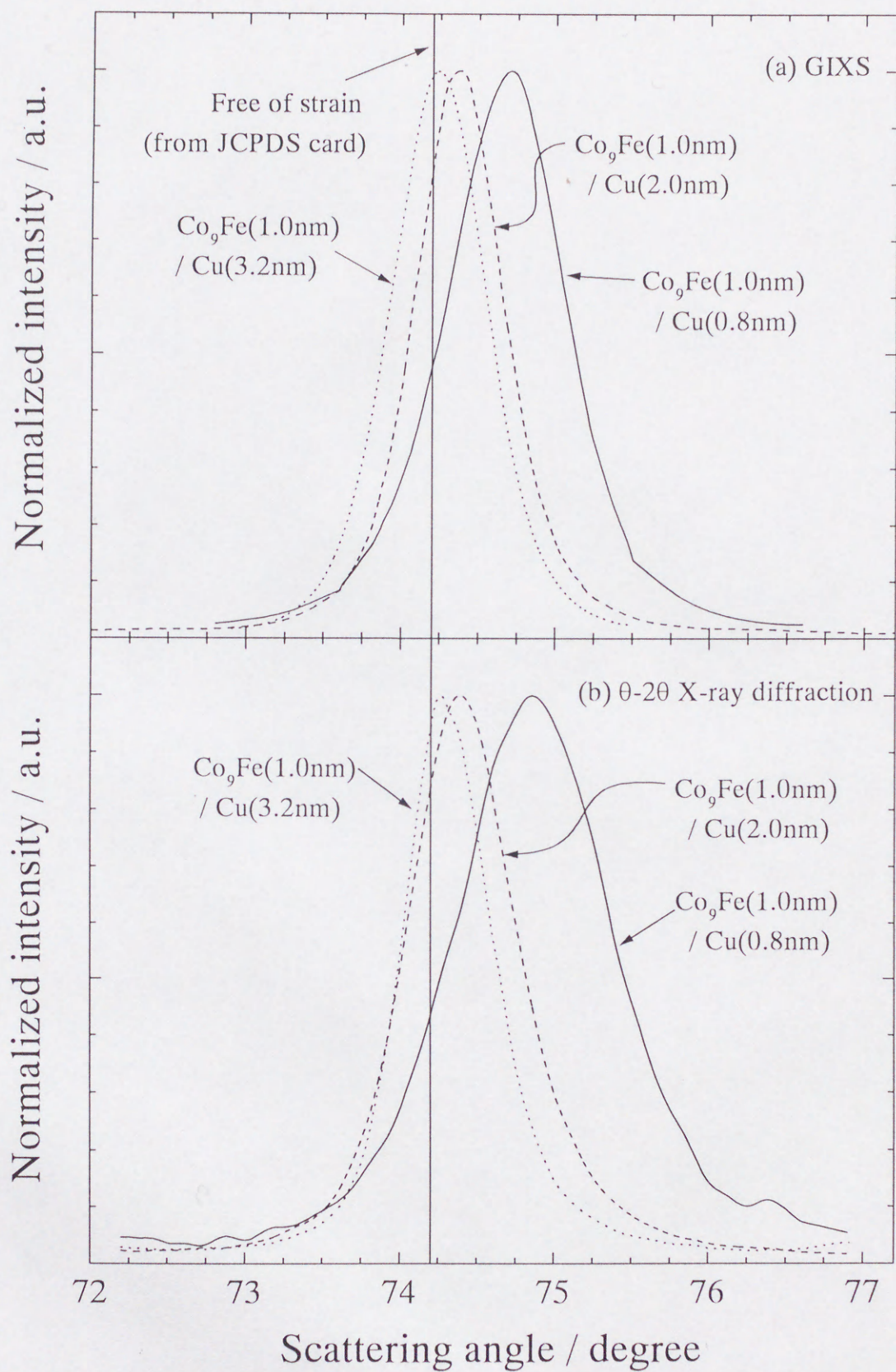


図5-14 GIXSジオメトリーにより測定したCu 220反射.  
 (a) GIXSジオメトリー (b)  $\theta$ -2 $\theta$  X線回折ジオメトリー.  
 実線, 破線, 点線はそれぞれCo<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(0.8 nm), Co<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(2.0 nm),  
 Co<sub>9</sub>Fe(1.0 nm)/Cu(3.2 nm)超格子の結果をあらわす.



最後に、図 5-13, 5-14 から見積もられた格子歪みの値を表 5-1 に示す。この結果から、 $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子の Cu 格子に結晶方位に依存した異方的な格子歪みが形成されていることが確認できる。

#### < $\text{Co}_9\text{Fe}$ 結晶内格子歪みの評価 >

$\text{Co}_9\text{Fe}$  結晶の回折ピークは GIXS ジオメトリー、 $\theta$ - $2\theta$  X線回折ジオメトリーのそれぞれの測定により hcp-Co 200, hcp-Co 001 付近の角度で観測された。しかしながら、hcp-Co 200 反射と考えられた回折線は、試料の *c*-axis を中心とした回転の際に 6 回対称で回折線があらわれず、 $\text{Co}_9\text{Fe}$  結晶は hcp-Co の構造を有していないことが判明した。これらの回折線の他にいくつかの回折線が観測されたが、今回得られた結果のみで  $\text{Co}_9\text{Fe}$  の結晶構造を同定するには困難が伴う。このような理由から  $\text{Co}_9\text{Fe}$  結晶の格子歪みについては、Cu 層の厚さの変化に伴うピークシフトからの定性的な評価にとどめる。

図 5-15 は GIXS 測定で hcp-Co 200 付近の散乱角に観測された回折線を示している。 $\text{Co}_9\text{Fe}$  層の厚みは一定 (1.0 nm) であるにもかかわらず、それを挟んでいる Cu 層の厚さが小さくなるにつれ、散乱ピークは高角側にシフトしている。このピークシフトは、 $\text{Co}_9\text{Fe}$  中の格子歪みが Cu 層の厚さに依存して変化するという興味深い結果を意味している。この現象は、 $\text{Co}_9\text{Fe}$  層の厚さが 1.0 nm と非常に小さいことで、Cu 層の乱れ、あるいは界面のラフネス等の影響を受けたためと推察できる。



表 5-1 Cu200, Cu220 反射から見積もられた各結晶方位の格子歪み (%).

Cu thickness / nm	[001]	[110]	[110]
	Parallel to surface	Parallel to surface	Normal to surface
0.8	-0.44	-0.59	-0.77
2.0	-0.40	-0.20	-0.24
3.2	-0.29	-0.06	-0.14



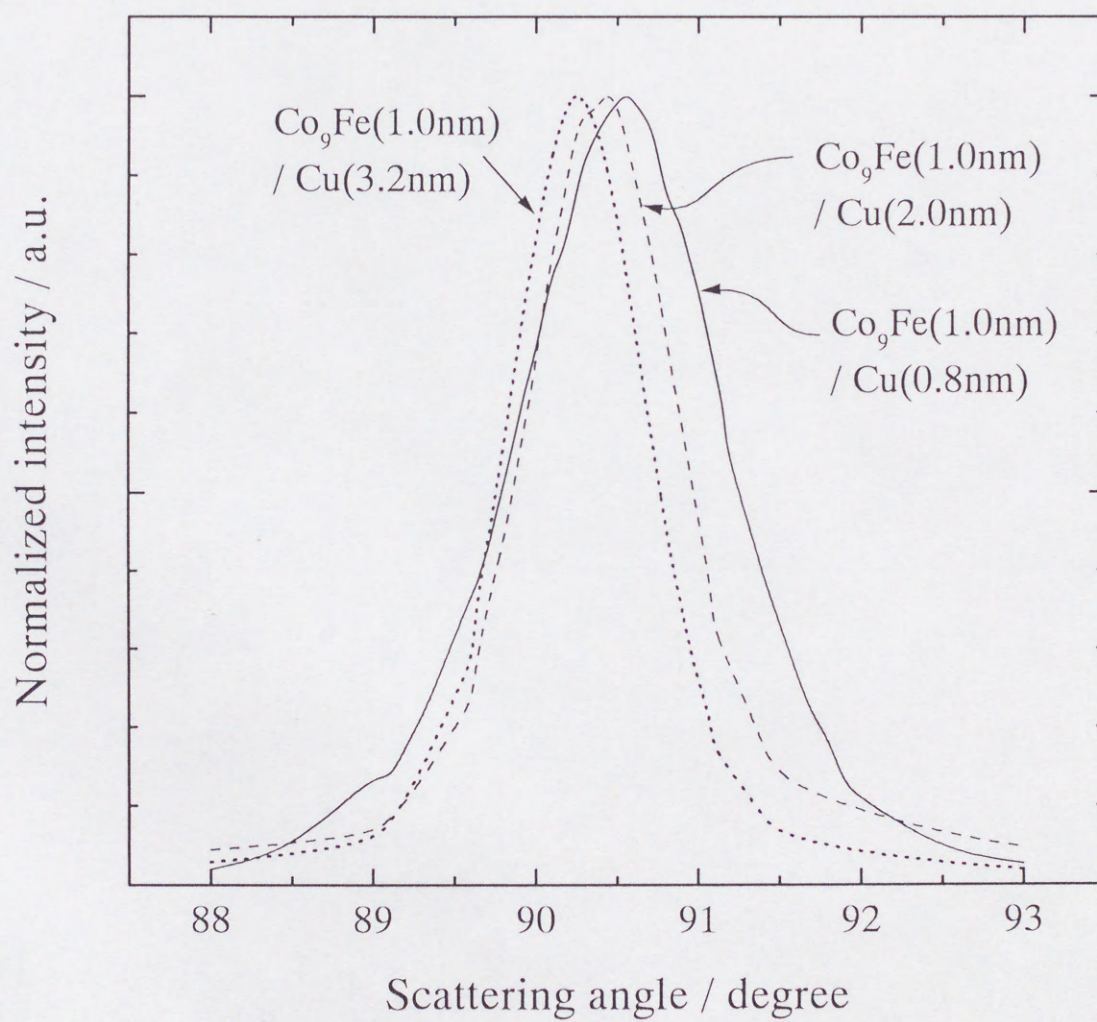


図5-15 GIXSジオメトリーにより測定した $\text{Co}_9\text{Fe}$ 結晶の回折線。  
 実線, 破線, 点線はそれぞれ $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(0.8\text{ nm})$ ,  $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(2.0\text{ nm})$ ,  
 $\text{Co}_9\text{Fe}(1.0\text{ nm})/\text{Cu}(3.2\text{ nm})$ 超格子の結果をあらわす。



### 5.3.3 小括

Co<sub>9</sub>Fe/Cu 超格子に異方的に形成された格子歪みを GIXS ジオメトリーならびに反射型の $\theta$ -2 $\theta$  X線回折ジオメトリーで評価し、次のような知見が得られた。

- (1) Cu 結晶について、試料面内内に平行な Cu[001], Cu[110]の格子歪みの評価を行い、両方位で格子が収縮していることを確認した。ただし、Cu 層の膜厚に伴う格子歪みの変化は[110]方位のほうが顕著にあらわれる。
- (2) 試料面内方向および試料面垂直方向の格子歪みの形成について調べるため、それぞれの Cu 220 反射について測定・評価を行った。この結果、何れの方角でも格子は収縮していたが、その大きさには違いがあらわれ、試料面垂直方向のほうが大きい値を示す。
- (3) それぞれの層の膜厚が小さい超格子の場合、それを挟む層の膜厚にも依存して格子歪みは変化する。

以上の結果が示すように、本研究で実施した2つのジオメトリーによる立体的評価は詳細な議論を行う際に不可欠と言える。



#### 5.4 斜入射X線散乱法による非晶質薄膜の構造解析<sup>13)</sup>

$\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  などの非晶質薄膜は素子間の接合やバリアー材, 保護膜あるいは絶縁体, 誘電体などとして多くの半導体デバイスに利用されている. この示す特性が従来の結晶質薄膜の示す特性に比べ優れていることから, 非晶質薄膜の物理的・化学的特性あるいはその作製方法に関し多くの研究がなされている. しかしながら, これら薄膜の局所構造の評価法は以下の理由から十分に確立されていないのが現状である.

非晶質物質の局所構造解析には一般にX線散乱法が利用されている<sup>14)</sup>. ただし, 試料が薄膜の場合, X線の侵入深さは少なくとも数百 $\mu\text{m}$  程度あるため, バックグラウンドとなる基板物質からの散乱X線が問題となる. この問題に対し, 低角でX線を入射して測定を行う Scemmann-Bohlin ジオメトリーによる手法が使われている<sup>15)</sup>. 実際に, このジオメトリーで測定を行うことで, 膜厚が数ミクロン以上の非晶質薄膜の構造解析が可能となった. ただし, 膜厚が  $1\mu\text{m}$  以下になると, 高角での散乱強度が極めて小さいことに加え, 全散乱強度に対する基板からの散乱強度の割合が大きくなるため, このジオメトリーでも測定は困難となる. このような問題に対し, X線異常散乱法による解析も試みられている<sup>16) 17)</sup>. しかしながら, この手法でも膜厚が数百 nm 以下の非晶質薄膜で構造情報を得ることは困難である.

一方, GIXS ジオメトリーによる斜入射X線散乱測定では, X線を斜入射角で入射し, さらに散乱X線を斜出射角で取り出すことで基板からの散乱X線の割合を小さくすることができる. このため, 高角でも薄膜からの散乱X線を感度良く測定することが可能である. そこで本研究では, 膜厚がそれぞれ 200nm, 70nm である  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶質薄膜について GIXS ジオメトリーによる斜入射X線散乱測定で構造解析を行い, 非晶質薄膜の構造解析に対する斜入射X線散乱法の有効性について立証することを目的とした.



#### 5.4.1 実験方法

##### < 試料 >

非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜は多結晶 Cr で coating されたガラス板 (Corning 7059) 上に, 基板温度 573K, 混合ガスは 100Pa の条件下でプラズマ CVD 法により作製された. なお, 用いた混合ガス組成は  $\text{SiH}_4$  (50sccm),  $\text{N}_2\text{O}$  (200sccm) および  $\text{N}_2$  (1000sccm) となる.

非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜はガラス板 (Corning Microsheet 0211) 上に, Si をスパッタリングターゲットとした反応性スパッタリング法により作製された. なお, 反応性ガスには高純度  $\text{N}_2$  ガス (0.30Pa) を用いた.

##### < X線散乱測定 >

非晶質薄膜からの X 線の散乱強度は非常に小さいため, 測定は高強度の入射 X 線が得られる放射光施設 (高エネルギー加速器研究機構 (BL-6B)) にて行った. 入射 X 線は 2 結晶モノクロメーター (Si 111) にて単色化した 0.09nm の X 線を用い, 入射 X 線の強度は試料前に設置したイオンチャンバーでモニターした.

非晶質薄膜の X 線散乱測定は図 5-1 の斜入射 X 線散乱装置により行った. 始めに, X 線反射率測定を行い, X 線散乱測定に必要とする全反射臨界角の位置, ならびに構造解析に必要となる薄膜の密度, 膜厚を求めた. GIXS ジオメトリーでの X 線散乱測定はディフラクトメータ B の回転 ( $\phi$  軸) により行った. なお, 求める弾性散乱強度は放射光が軌道面内に偏光しており, この偏光面は散乱面と直交しているため偏光補正を行う必要がない. よって, 測定された散乱 X 線の強度について空気散乱, 多重散乱の効果 (Appendix 3 参照) を補正し, Krogh-Moe-Norman 法<sup>18)</sup>により分子あたりの絶対強度に規格化し, 最後にコンプトン散乱補正を行い, 弾性散乱強度を求めた. 干渉関数はこの補正した弾性散乱強度から求めた.

なお, 比較のために, バルクの非晶質  $\text{SiO}_2$  板 ( $35 \times 50 \times 2\text{mm}$ ) についても測定を行った. この測定は通常の X 線回折装置を用い, Mo  $\text{K}\alpha$  線を入射 X 線とし,  $\theta$ - $2\theta$  X 線回折ジオメトリーで測定を行った.



#### 5.4.2 結果および考察

##### <非晶質 $\text{SiO}_2$ 薄膜>

図 5-16 に非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜から得られた X 線反射曲線を示す。2.24mrad ならびに 3.92mrad に反射率の急激な低下が観測できる。2.24mrad における反射率の低下は、 $\text{SiO}_2$  表面で全反射されていた X 線がその全反射臨界角を超えたため  $\text{SiO}_2$  薄膜内部に侵入したためである。また、3.92mrad の反射率の低下は  $\text{SiO}_2$  薄膜内部に侵入した X 線がさらにガラス基板の coating 材である Cr の全反射臨界角を超えたことに起因する。 $\text{SiO}_2$  薄膜の密度はその全反射臨界角の位置 2.24mrad をもとに、(2-10)式から  $2.27 \pm 0.08 \text{Mg/m}^3$  と求めることができる。非晶質  $\text{SiO}_2$  のバルク密度  $2.21 \text{Mg/m}^3$  であり、実験誤差も考慮すると、薄膜の密度はバルクの密度と大体一致する。なお、この 2 つの全反射臨界角の間には鋭い振動構造が観測できるが、この振動構造は  $\text{SiO}_2$  薄膜表面ならびに  $\text{SiO}_2/\text{Cr}$  界面で反射された X 線の干渉現象によるものである。この振動構造の振動周期から、 $\text{SiO}_2$  薄膜の膜厚が 200nm と見積もることができた。

図 5-17 に非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜から測定された X 線散乱強度曲線を示す。X 線の入射角 ( $\alpha$ ) は全反射臨界角 (2.24mrad) 近傍の 4 種類の角度 (3.1, 2.4, 2.1, 1.7mrad) で行った。 $\alpha=3.1\text{mrad}$  で測定した散乱強度曲線にはいくつかのシャープなピークが観測されたが、これらの鋭いピークは coating 材である多結晶 Cr の Bragg ピークである。これらの Bragg ピークは、全反射臨界角のわずかに高角側で測定した 2.4mrad の散乱強度曲線にはほとんどが認められなくなり、全反射臨界角未満の 2.1, 1.7mrad で測定した結果には観測されなかった。この結果から、全反射臨界角近傍の適切な入射角で X 線散乱測定を行うことで、非晶質薄膜からの散乱強度のみを得ることが可能になることがわかる。ただし、X 線の入射角が全反射臨界角以下になると、X 線の侵入深さが急激に減少し、同時に薄膜からの散乱強度は急激に減少する。よって、薄膜からの十分な散乱強度が得られ、かつ、基板である Cr 結晶からの回折線がほとんど観測されない  $\alpha=2.4\text{mrad}$  の結果で解析を行った。なお、 $\alpha=2.4\text{mrad}$  の結果でわずかに観測される Cr の 110, 211, 321 の回折ピークはそれぞれのポイントを除去することで、Cr 基板からの影響を除去することができた。

非晶質  $\text{SiO}_2$  の薄膜ならびにバルク試料から求められた干渉関数  $Q_i(Q)$  を図 5-18 に



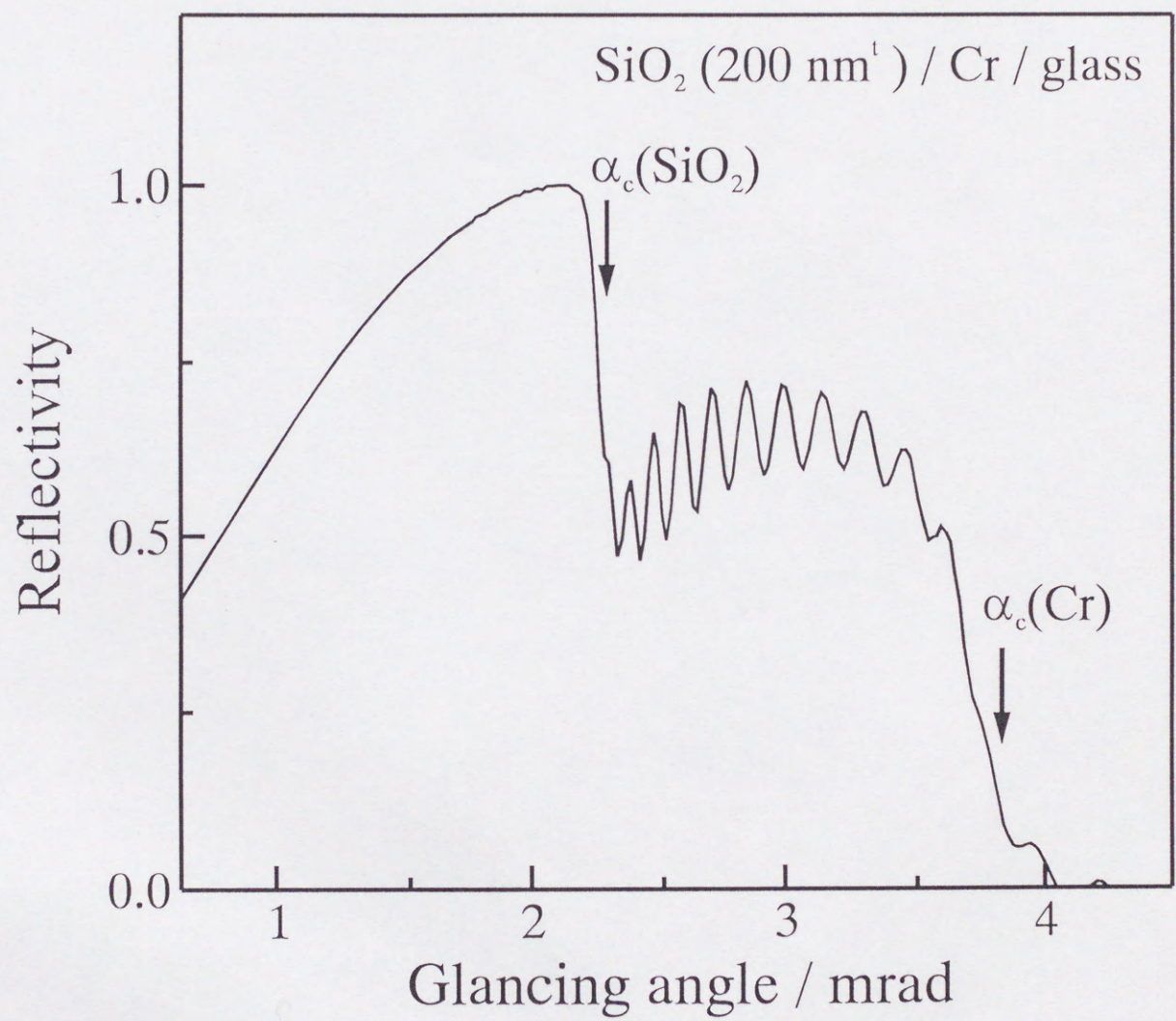


図5-16 SiO<sub>2</sub>(200nm)/Cr/glassからのX線反射曲線.  $\alpha_c(\text{SiO}_2)$ ならびに $\alpha_c(\text{Cr})$ はそれぞれの全反射臨界角.



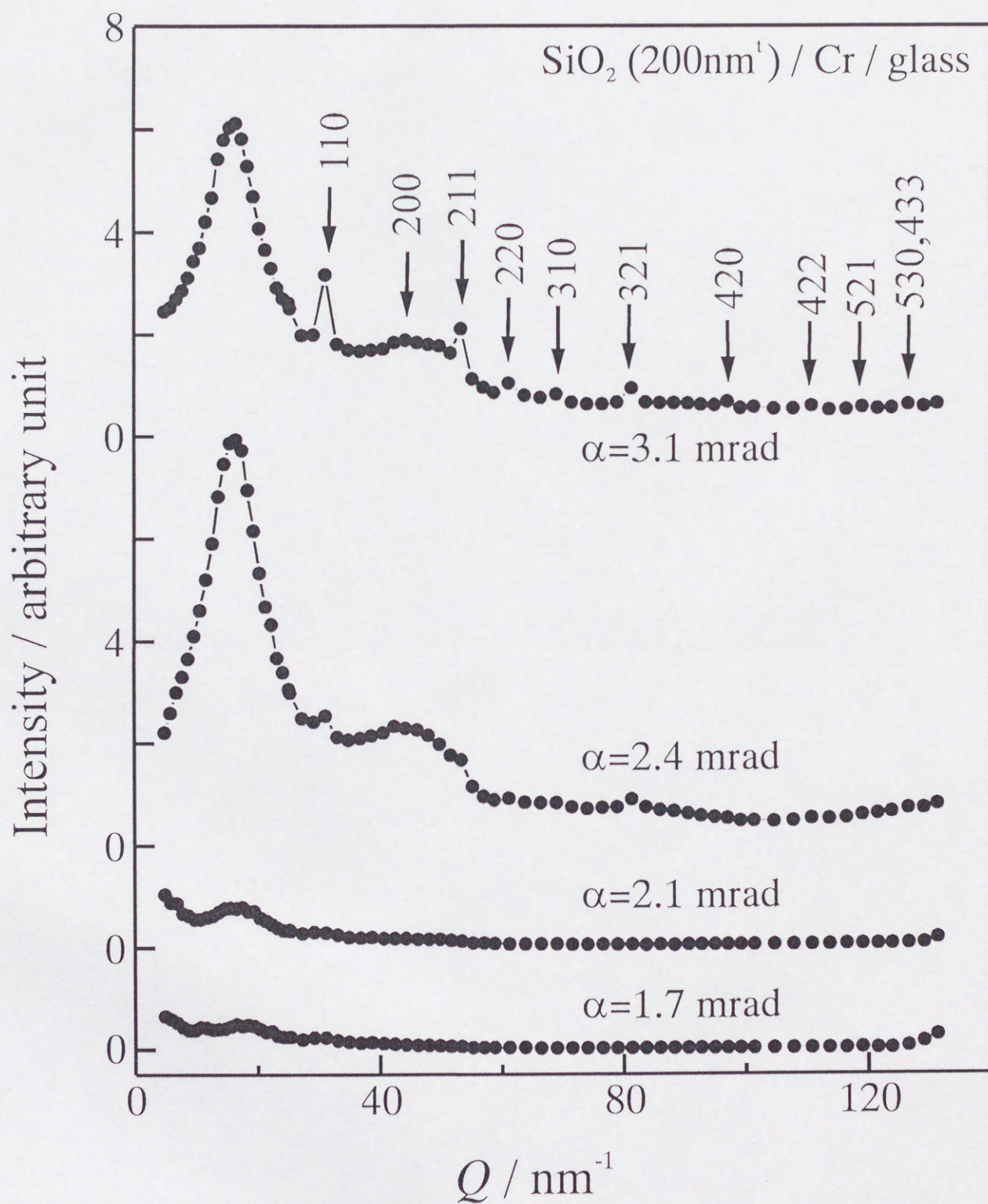


図5-17 非晶質SiO<sub>2</sub>薄膜からの散乱X線強度の入射角依存性.



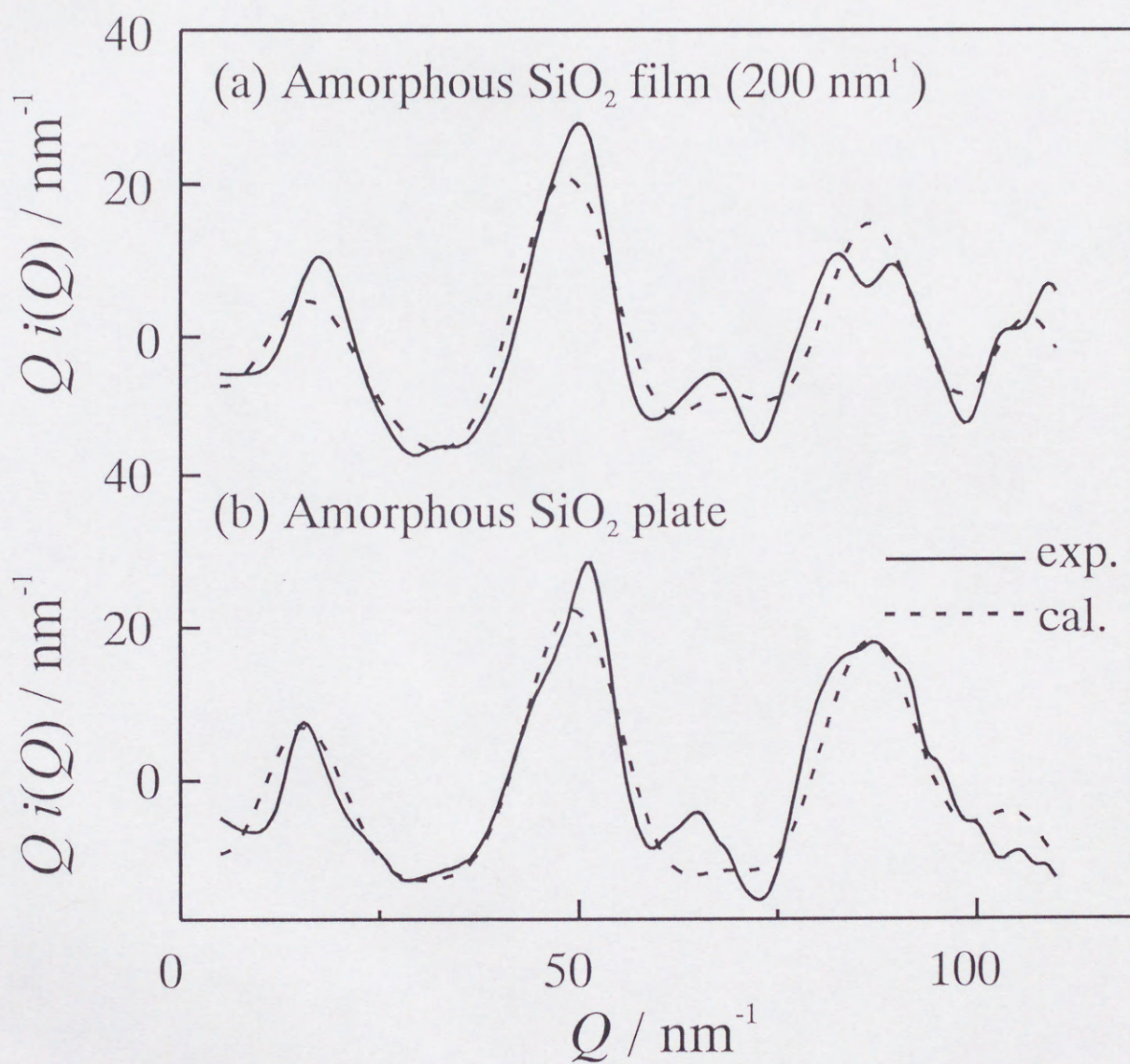


図5-18 (a)非晶質SiO<sub>2</sub>薄膜, (b)非晶質SiO<sub>2</sub>バルクの干渉関数. 実線が実験結果, 破線が計算結果をあらわす.



示す。2つのプロファイルの本質的な特徴は互いに似ており、 $\text{SiO}_2$  薄膜の構造は、そのバルクと同じく  $\text{SiO}_4$  の正四面体を単位構造とし、その頂点を共有するネットワーク<sup>19) 20)</sup>からなることが推察される。実験的に得られた干渉関数  $Qi(Q)$  に対し、次の近似式から求められる干渉関数<sup>20)</sup>の非線形最小二乗フィッティングで、配位数ならびに原子間距離を決定した。

$$Qi(Q) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{n'} c_j N_{jk} e^{-b_{jk} Q^2} \frac{f_j f_k}{\langle f \rangle^2} \frac{\sin(Q r_{jk})}{r_{jk}} + 4\pi\rho_o \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n e^{-B_{jk} Q^2} \frac{c_j c_k f_j f_k}{\langle f \rangle^2} \frac{QR_{jk} \cos(QR_{jk}) - \sin(QR_{jk})}{Q^2} \quad (5-1)$$

ここで、 $Q=4\pi\sin\theta/\lambda$ である。 $n$  は元素の数で、 $n'$  は  $j$ - $k$  pair の数、 $N_{jk}$  は配位数、 $r_{jk}$  は原子間距離をあらわしている。この計算に基づき得られた結果を破線で示す。

図 5-18 の干渉関数から求められる動径分布関数(Radial distribution function; RDF)<sup>21)</sup>を図 5-19 に示す。点線は平均動径分布関数  $2\pi^2 r \rho_o$  をあらわす。図 5-18 の干渉関数で予測されたように、非晶質薄膜とバルク非晶質の RDF には大きな差が見られず、両者の局所構造が同様であることがわかる。

以上の計算から求められた配位数と原子間距離を表 5-2 に示す。バルク非晶質  $\text{SiO}_2$  の Si 原子は  $3.9 \pm 0.2$  個の酸素原子に囲まれており、O-O、Si-Si ペアの配位数はそれぞれ  $6.1 \pm 0.3$ 、 $4.0 \pm 0.2$  個と求めることができた。同表に示す  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  結晶のそれぞれのペアの配位数が、バルク非晶質  $\text{SiO}_2$  の値とほぼ等しいことから、バルク非晶質  $\text{SiO}_2$  の単位構造が四面体  $\text{SiO}_4$  であり、その頂点にある酸素原子を共有するネットワーク構造からなることがわかる。この構造模型を図 5-20 に示す。この結果は既に報告された研究結果<sup>19) 22)</sup>と一致する。表 5-2 に示してある非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜の配位数と原子間距離はそのバルクの値と類似している。よって、非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜もバルクと同様に、基本構造は正四面体  $\text{SiO}_4$  のネットワークからなることがわかる。ただし、非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜の場合 O-O ペアの配位数はバルクの値より 8%小さく、不完全に結合した Si 原子の存在が推定される。プラズマ CVD により作製された非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜はその作製時に 1at%程度の水素を含むことが Batcy ら<sup>23)</sup>により報告されており、またプラズマ CVD により作製されたシリコンのオキシナイトライド非晶質薄膜には Si-H 結合が存在することが報告されている<sup>24) 25)</sup>。したがって、Si の不完全な結合は非晶



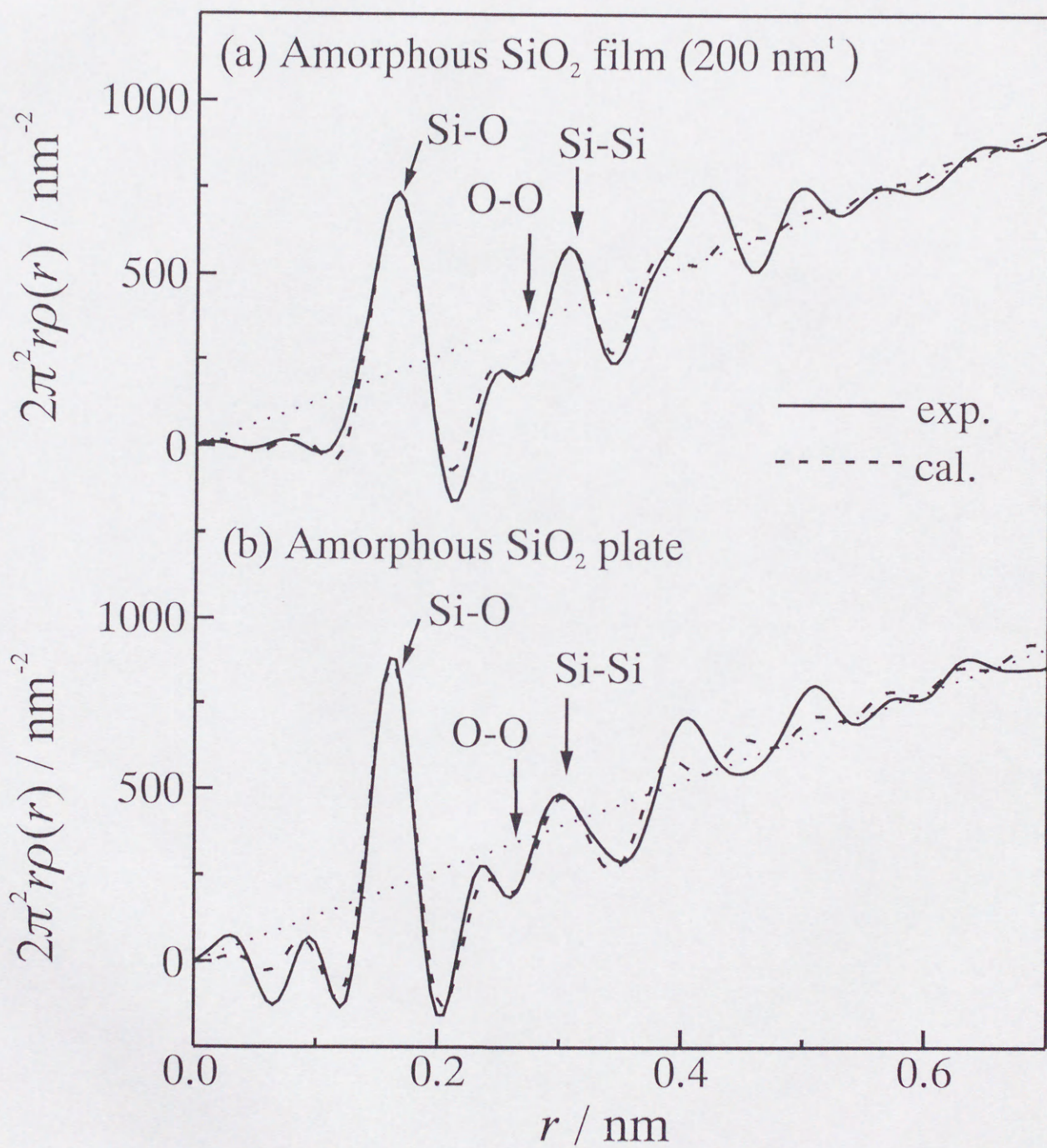


図5-19 (a)非晶質SiO<sub>2</sub>薄膜, (b)非晶質SiO<sub>2</sub>バルクの動径分布関数. 実線が実験結果, 破線が計算結果をあらわし, 点線は $2\pi^2 r \rho_0(r)$ をあらわす.



表5-2 非晶質SiO<sub>2</sub>薄膜, 非晶質SiO<sub>2</sub>バルクおよびα-SiO<sub>2</sub>結晶の原子間距離, 配位数.

	amorphous SiO <sub>2</sub> film		amorphous SiO <sub>2</sub> plate		α-SiO <sub>2</sub> crystal	
	<i>r</i> / nm	N	<i>r</i> / nm	N	<i>r</i> / nm	N
Si-O	0.162±0.002	4.1±0.2	0.161±0.002	3.9±0.2	0.161	4
O-O	0.264±0.002	5.6±0.3	0.265±0.002	6.1±0.3	0.263	6
Si-Si	0.306±0.002	4.2±0.2	0.309±0.002	4.0±0.2	0.306	4

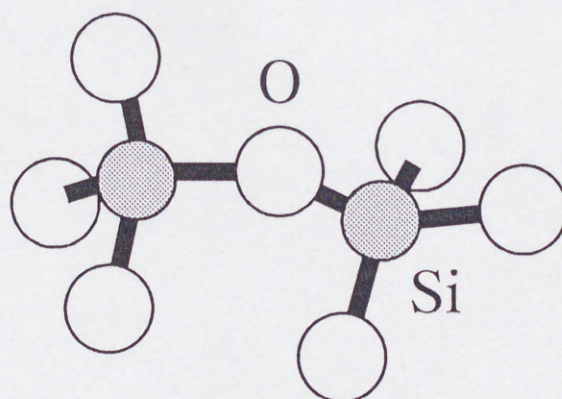


図5-20 非晶質SiO<sub>2</sub>の局所構造モデル.



質  $\text{SiO}_2$  薄膜内部に  $\text{Si-H}$  結合が存在していることを示唆している。

#### <非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜>

非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の X 線反射曲線を図 5-21 に示す。全反射臨界角は  $2.61\text{mrad}$  に位置し、この臨界角から  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の密度は  $3.13 \pm 0.11 \text{Mg/m}^3$  と求められた。なお、この値は  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶の密度 ( $3.18 \text{Mg/m}^3$ ) より  $1.6\%$  小さい。臨界角以上では振動構造が観測されるが、この振動周期から膜厚は  $70\text{nm}$  と見積もられる。したがって、X 線散乱測定における入射角は  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の膜厚と X 線の侵入深さとがほぼ等しい  $2.68\text{mrad}$  とした。測定は  $\text{SiO}_2$  非晶質薄膜と同じ手順により行い、得られた干渉関数を図 5-22 に示す。また、この干渉関数のフーリエ変換から求められる動径分布関数を図 5-23 に示す。実験結果に対し理論曲線のフィッティングを行った結果を図 5-22, 23 に破線で示す。この計算から求められた非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の配位数と原子間距離を表 5-3 に示す。

結晶である  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  は四面体  $\text{SiN}_4$  を単位構造とし、その頂点にある N を他の 2 つの四面体  $\text{SiN}_4$  と共有したネットワークにより構成されている<sup>26)</sup>。この構造の模式図を図 5-24 に示す。Misawa ら<sup>27)</sup>は CVD により作製された非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜について中性子回折測定を行い、その配位数と原子間距離を求めた。Misawa らの結果も表 5-3 に併せて示すが、彼らの結果で得られた配位数は結晶の値より小さく見積もられている。この原因は非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜内に約  $1\text{nm}$  の voids が存在しているためと説明している。CVD により作製された非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の構造は XAFS でも解析が行われており、Si 原子は  $0.177\text{nm}$  の位置に 4.1 個の窒素原子で囲まれ、 $0.298\text{nm}$  の位置に 7.5 個の Si 原子で囲まれていることが報告されている<sup>28)</sup>。以上の研究により求められた非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の局所構造は何れも結晶の構造と類似しているが、詳細には互いに異なっている。このような構造の違いは主に、 $\text{Si-H}$ 、 $\text{N-H}$  の結合によると指摘されている<sup>24) 25) 29)</sup>。したがって、非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜はその作製条件に依存して様々なタイプの欠陥、不純物（水素）を含むことは明白である。本研究で測定した非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜は反応性スパッタリング法により作製されており、この作製過程に水素は含まれておらず、CVD により作製された  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜とは異なる構造を有していることが予測できる。



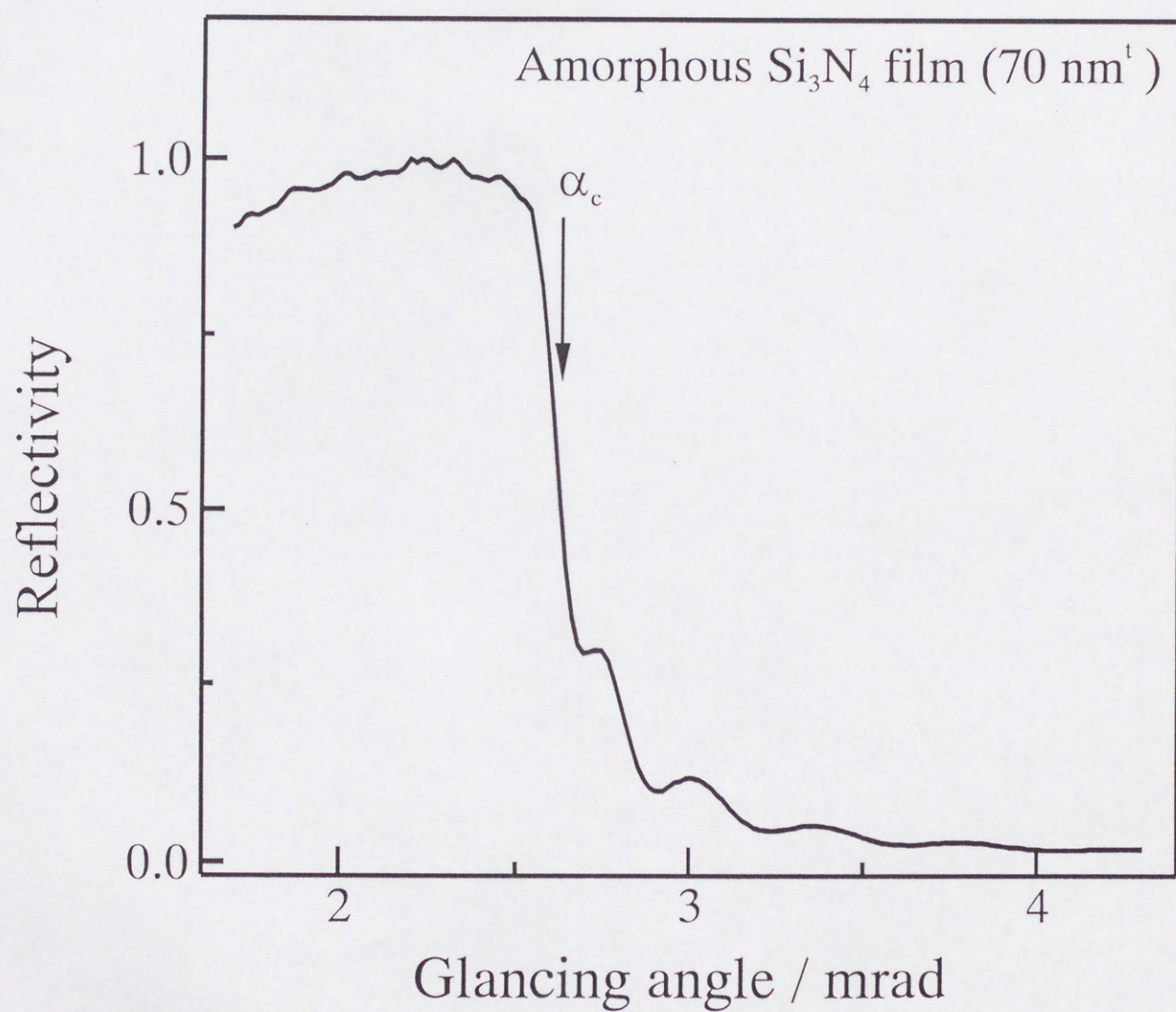


図5-21  $\text{Si}_3\text{N}_4(70\text{nm})/\text{glass}$ のX線反射プロファイル.  $\alpha_c$ は全反射臨界角をあらわす.



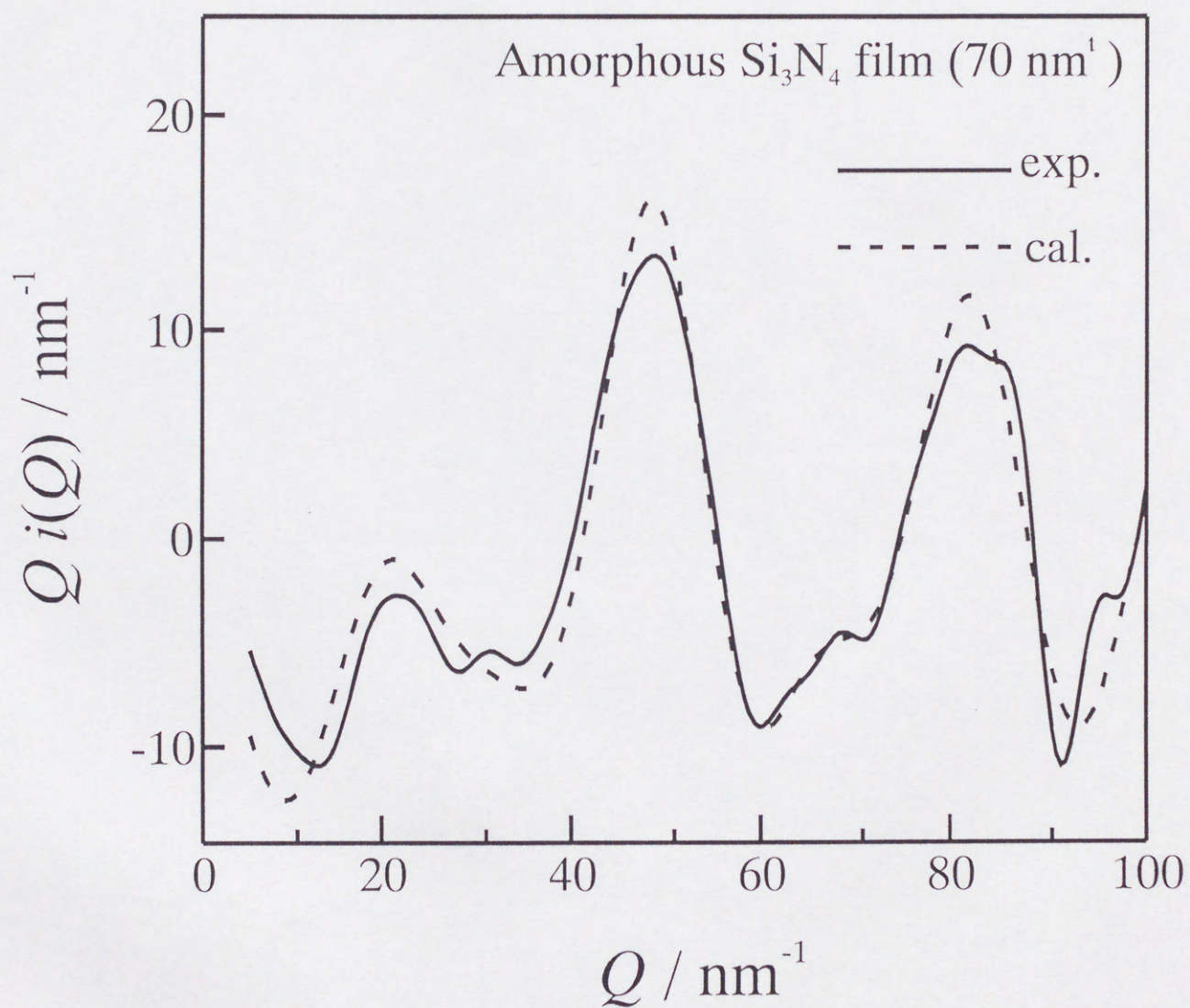


図5-22 非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜の干渉関数. 実線が実験結果, 破線が計算結果をあらわす.



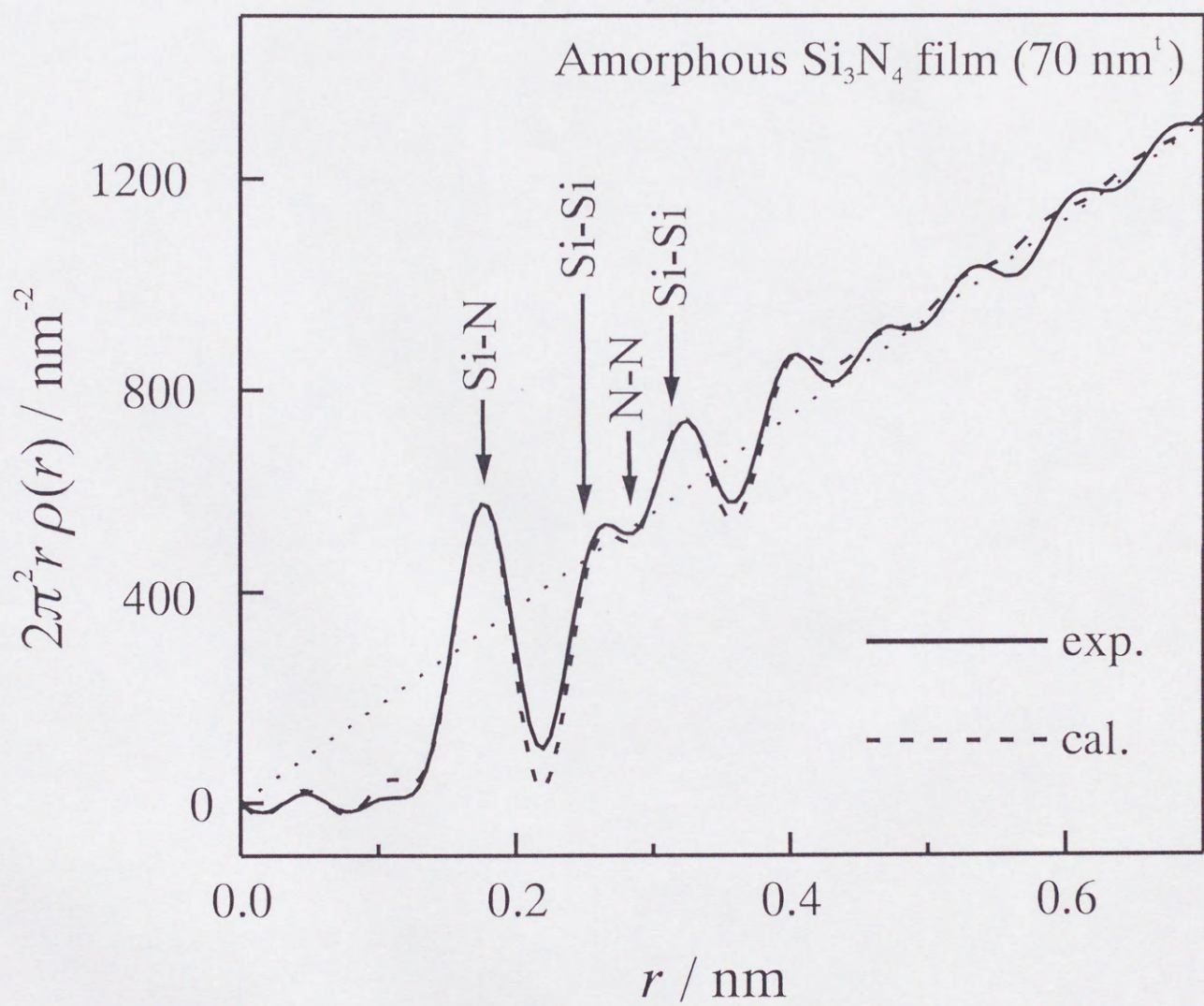


図5-23 非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜の動径分布関数. 実線が実験結果, 破線が計算結果をあらわし, 点線は $2\pi^2 r \rho_0(r)$ をあらわす.



表5-3 本研究により得られた非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜の原子間距離ならびに配位数. 比較のためMisawaらにより測定された非晶質 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 薄膜<sup>27)</sup>および $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結晶<sup>26)</sup>の原子間距離, 配位数も示す.

Pair	amorphous $\text{Si}_3\text{N}_4$ film (Present work)		amorphous $\text{Si}_3\text{N}_4$ (Misawa et al)		$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ crystal	
	$r / \text{nm}$	N	$r / \text{nm}$	N	$r / \text{nm}$	N
Si-N	$0.175 \pm 0.002$	$3.8 \pm 0.2$	$0.173 \pm 0.001$	$3.7 \pm 0.1$	0.174	4
Si-Si	$0.255 \pm 0.002$	$1.8 \pm 0.1$				
N-N	$0.280 \pm 0.002$	$9.9 \pm 0.3$	0.283	7.7	0.283	9.5
Si-Si	$0.313 \pm 0.002$	$6.5 \pm 0.2$	0.301	6.5	0.300	8

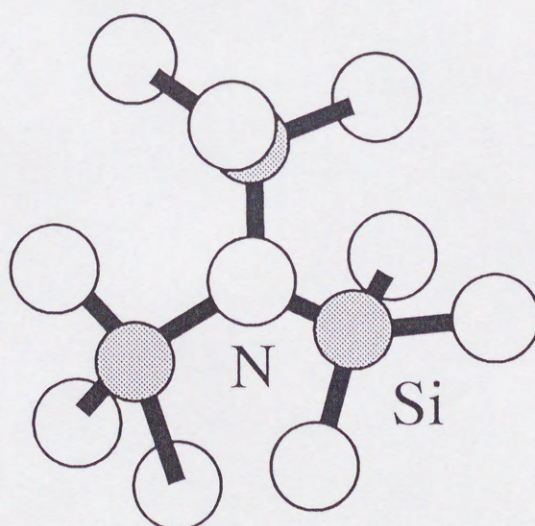


図5-24  $\text{Si}_3\text{N}_4$ の局所構造モデル.



表 5-3 に示すように、本測定において得られた非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の配位数、原子間距離は結晶状態の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  と類似しており、このことから本研究で測定した非晶質薄膜の基本構造要素は四面体  $\text{SiN}_4$  のネットワークであると言える。ただし、干渉関数のフィッティングの際に、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  の 3 種類のペアに加え、原子間距離 0.255nm に Si-Si のペアを考慮する必要があった。この新たな Si-Si ペアは $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶の Si-Si の結合距離より 15% も短く、また、Si 結晶の最近接距離より約 8% 長い。0.255nm と 0.313nm の Si-Si ペアの配位数を合わせると 8.3 となり、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  結晶の Si-Si ペアの配位数 8 と大体等しい。この短距離配位の Si-Si の結合距離と Si-N の結合距離から窒素原子に対する Si 元素の結合角を求めると  $94 \pm 3^\circ$  と求められる。この結合角は結晶の結合角  $120^\circ$  よりかなり小さく、この結合角で 2 つの  $\text{SiN}_4$  が窒素原子に結合している場合、その四面体の稜を共有しているモデルが成立する。したがって、本研究で測定した非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜のネットワーク構造は正四面体  $\text{SiN}_4$  からなるが、一部の  $\text{SiN}_4$  は通常の結合角より小さい角度で窒素に結合していると推察することができる。

Si-N ペアの配位数は結晶より 5% 程度小さく求められ、これは窒素原子の一部が欠けていることを示唆している。この窒素原子の一部が欠けていることが今回推察された構造をもたらした一因と考えられる。



### 5.4.3 小括

膜厚がサブミクロン以下の非晶質  $\text{SiO}_2$  ならびに非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の局所構造を GIXS ジオメトリーによる X 線散乱測定により求め、以下の知見が得られた。

1) プラズマ CVD 法により作製された非晶質  $\text{SiO}_2$  薄膜 (200nm) は、単位構造に四面体  $\text{SiO}_4$  を持つネットワーク構造で構成されている。

2) 反応性スパッタリング法により作製された非晶質  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜 (70nm) は、次に示す特徴的な構造を有していることが判明した。基本的な構造は四面体  $\text{SiN}_4$  を単位構造としたネットワーク構造からなるが、一部の  $\text{SiN}_4$  は窒素原子に対し、結晶で見られる結合角よりかなり小さい角度で結合している。この非晶質薄膜で認められた構造変化は窒素原子の一部が欠けていることに起因すると考えられる。

これらの実験結果は GIXS ジオメトリーによる X 線散乱測定が従来評価困難とされてきた非晶質薄膜の構造に非常に有効であることを証明している。



## 参考文献

- 1) S. Suzuki, T. Kosaka, S. Sato M. Saito, E. Matsubara, and Y. Waseda : *phys. stat. sol. (a)*, **161** (1997) 193.
- 2) E.g.: T. Yoshida, H. Kawahara, and S. Ogawa : *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 5272.
- 3) E.g.: P. Lobl, M. Hupprtz, and D. Mergel : *Thin Solids Films*, **251** (1994) 72.
- 4) S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka and T. Ohtsubo : *Surf. Interface Anal.*, **18** (1992) 799.
- 5) M. Saito, T. Kosaka, E. Matubara, and Y. Waseda : *Mater. Trans. JIM*, **36** (1996) 1.
- 6) L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95** (1954) 359.
- 7) S. Sato, M. Saito, E. Matsubara, Y. Waseda, K. Inomata : submitted
- 8) D. H. Mosca, F. Petroff, A. Fert, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, Jr., R. Laloe and S. Lequien : *J. Magn. & Magn. Mater.*, **94** (1991) L1.
- 9) S. S. P. Parkin, R. Bhadra and K. P. Roche, *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 2152
- 10) W. C. Marra, P. Eisenberger and A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, **50** (1979) 6927.
- 11) P. Eisenberger and W.C. Marra : *Phys. Rev. Lett.*, **46** (1981) 1081.
- 12) K. Inomata, Y. Saito and S. Hashimoto, *J. Magn. Magn. Mater.*, **121** (1993) 350.
- 13) S. Sato, Ryoji Kakiuchi, Masato Yoshiya, Eiichiro Matsubara, Masatoshi Saito, Yoshio Waseda and Shinji Takayama : submitted.
- 14) Y. Waseda, *The Structure on Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, (1980).
- 15) K. L. Weiner : *Z. Krist.*, **123** (1966) 315.
- 16) E. Matsubara, Y. Waseda, M. Mitera, T. Masumoto : *Trans. Jpn. Inst. Metals*, **29** (1989) 697.
- 17) E. Matsubara and Y. Waseda : Structural studies of oxide thin films, solutions and quasicrystals by anomalous x-ray scattering method in *Resonant Anomalous X-ray Scattering, Theory and Applications*, ed. by G.Materlik, C.J.Sparks and K.Fischer, Elsevier Science, (1994), 345.
- 18) C. NJ. Wagner, H. Ocken and M. L. Joshi, *Z. Naturforsch* : **20a** (1965) 325.
- 19) R.L.Mozzi and B.E.Warren : *J. Appl. Crystallogr.*, **2** (1969) 164.
- 20) A.H.Narten and H.A.Levy : *Science* **160** (1969) 447.
- 21) B. E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, (1969), 135.
- 22) A. H. Narten : *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 1905.



- 23) J. Batey, E. Tierney, J. Stasiak and T. N. Nguyen : Appl. Surface Sci., **39** (1989) 1.
- 24) F. H. P. M. Habraken, R. H. G. Tijhaar, W. F. van der Weg, A. E. T. Kuiper and M. F. C. Willemsen : J. Appl. Phys., **59** (1986) 447.
- 25) Q. A. Shams and W. D. Brown, J. Electrochem. Soc. : **137** (1990) 1244.
- 26) R. Marchand, Y. Laurent and J. Lang : Acta Cryst., **B25** (1969) 2157.
- 27) M. Misawa, T. Fukunaga, K. Niihara, T. Hirai and K. Suzuki : J. Non-Cryst. Solids, **34** (1979) 313.
- 28) N. Umesaki, N. Kamijo, I. Tanaka and K. Niihara : Jpn. J. Appl. Phys., **32 Suppl.32-2** (1993) 649,.
- 29) E. A. Repnikova, V. A. Gurtov and Z. V. Panova : phys. stat. sol. (a), **119** (1990) 113.



## 第6章

### 総括



物質表面・界面に関する構造情報が新しい素材研究において重要視されている昨今、固体・液体、結晶質・非晶質を問わず、非破壊に物質表面の構造解析ができる斜入射X線散乱法は非常に有効な手段と考えられる。この斜入射X線散乱法の有用性について立証し、さらに応用の幅を広げることを目的とした本研究の結果をまとめると以下の通りである。

第1章では、これまでに用いられている表面・界面の分析法について例示し、同時にその問題点を明らかにした。これらの問題点を克服する手法として、斜入射X線散乱法を紹介した。ただし、斜入射X線散乱法は表面・界面の構造解析に非常に優れている一方で、未開発の点が多く、その優れた特性を活かした測定がなされていない。この現状分析を踏まえ、本研究の目的を明確にした。

第2章では、X線の全反射現象についてその原理を示し、特にX線反射率の理論的な取り扱いについて示した。さらにX線の侵入深さは全反射が生じる角度近傍で非常に浅いことを示し、X線の入射角を全反射条件にする斜入射X線散乱法が表面のみを評価することができる背景について言及した。X線の試料への入射角を全反射臨界角近傍にすると、表面物質からの散乱X線を高強度で測定可能となる。これらの点についていくつかの例と共に、斜入射X線散乱法が表面構造解析に非常に有効であることを理論的に説明した。

第3章では液体表面・液体／液体界面構造解析を目的として新たに開発した斜入射X線散乱装置について説明し、かつ装置の性能評価を行った結果について示した。

本研究で開発した液体表面用角度制御システムは、液体表面への入射角・出射角制御がゴニオサークルによる試料回転により行えないという理由から新たに編み出した手法である。

次に本装置を用い、固体薄膜試料のX線反射率測定を行い、新たに考案した角度制御システムでX線散乱測定が可能であることを示した。また、液体表面での全反射現象の確認を目的として水自由表面についてX線反射率測定を行い、液体表面でのX線反射率測定が可能であることを確認した。



次に水銀自由表面のX線反射曲線を求め、装置の性能評価を行うと同時にその表面密度について評価を行った。水／水銀界面でのX線反射率測定では水によるX線の吸収が大きく、十分な強度で反射X線を測定することが困難となった。この問題に対し、水によるX線の吸収を小さくするため水銀上の水を水銀とカプトンで挟めることにより水の層を一様に薄くし、水によるX線の吸収を小さくすることに成功した。この方法により、水／水銀界面のX線反射曲線を求めることができ、実際にその全反射臨界角の位置から水／水銀界面での水銀表面密度について評価することができた。しかし、水、カプトンによるX線の吸収を正確に見積もることは困難なため、X線反射曲線の吸収補正は必ずしも完全ではなく、全反射臨界角の位置といったスポット的に評価することが限界となった。

第4章では液体／水銀のX線反射率測定を行うため、第3章で生じた問題を踏まえ、液体によるX線の吸収という問題を克服する新たな方法として、X線反射率法を従来の角度分散型からエネルギー分散型による測定を試みた。

始めにエネルギー分散型がX線反射率法にどの程度の分解能を与えるかについて調べるため、固体薄膜試料を用い、エネルギー分散型に加え、従来法の角度分散型でX線反射率測定を行い、得られた結果の比較から分解能について評価した。この結果、エネルギー分散型X線反射率法が角度分散型X線反射率法に劣らない高い分解能を有していることを確認できた。

液体／水銀界面でのX線反射率測定として、始めに水／水銀界面について測定を行った。この測定により、液体／液体界面でのX線反射率測定がエネルギー分散型を利用することで十分に可能になることが立証できた。また、同時に水／水銀界面の遷移領域の厚さを評価する目安となる $2\sigma$ 値は0.8nmと求められた。一方、エタノール／水銀界面でのX線反射率測定からは $2\sigma$ が0.6nmと求められた。水とエタノールが水銀に接した場合で遷移領域の厚さが変化した原因には、水およびエタノールの誘電率が大きく異なるためと推察された。

水銀の電位と水溶液／水銀界面の遷移領域の厚さとの相関について評価するため、KCl(0.1mol/l)水溶液を用い、電気的に中性となる電位を中心にX線反射率測定を行った。その結果、水銀の電位が電気中性条件より卑方向に働くと界面の遷移領域の厚



さは水／水銀界面のケースと一致するが、貴方向に働いた場合、遷移領域の厚さが増加する傾向が見られた。水銀の電位が貴方向に働いているとき遷移領域の厚さが増加した原因には、アニオンの特異吸着が一因と考えられる。さらに、アニオンの種類と遷移領域の厚さの相関についても調べたが、アニオンの種類が変化してもその遷移領域の厚さに大きな変化は認められなかった。

第5章では多様な構造を有する機能性薄膜材料についてその開発指針を得る上で重要となる構造評価を斜入射X線散乱法により行った。具体的には(1)多結晶、(2)単結晶、(3)非晶質の薄膜材料について構造評価を行い、以下の成果が得られた。

(1) Ti およびその酸化物( $\text{TiO}_x$ )の多結晶薄膜について AES, XPS の電子分光法および斜入射X線散乱法による評価を行った。AES, XPS によるこれら薄膜の評価では深さ方向の組成分布を評価することができた。ただし、 $\text{TiO}_x$  薄膜の評価では選択スパッタリングによる試料の還元が生じ、その組成比は誤差を含み、また得られたスペクトルは変質し、相の同定を行うことは困難であることを示した。

一方、斜入射X線散乱測定では、電子分光法での評価が難しい薄膜の膜厚、密度、相の同定を行うことができた。また、GIXS, Seemann-Bohlin という2つの異なるジオメトリーによるX線散乱測定で、薄膜結晶の配向について評価することができることを具体的に示した。この結果から多結晶薄膜の構造解析に斜入射X線散乱法が非常に有効であることが立証できた。

(2)  $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子膜について、従来法である反射型の $\theta$ - $2\theta$  X回折ジオメトリーに加え、GIXS ジオメトリーによるX線散乱測定から、その格子歪みを立体的に評価することができた。また、 $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$  超格子膜の Cu 層の厚さが系統的に異なる試料について評価した結果、Cu 層の厚さが小さくなるに従い、Cu 格子内に形成された格子歪みは大きくなった。この傾向は Cu 層の何れの結晶方位でも観測されたが、試料面内方向の Cu の $[110]$ 方向と $[100]$ 方向では Cu 層の厚さによる影響は $[110]$ 方向の方が大きく現れ、さらに、試料面内方向と垂直方向のそれぞれの $[110]$ 方向でも Cu 層の膜厚の影響は異なる大きさに現れることが確認できた。この測定により、超格子膜



内に形成される格子歪みは異方性を有しており、本測定法のような立体的な評価を行うことが望ましいことを示した。

(3) 膜厚がサブミクロン以下の  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶質薄膜について放射光を利用した斜入射 X 線散乱測定を行い、その構造解析を行った。

$\text{SiO}_2$  非晶質薄膜の構造は bulk- $\text{SiO}_2$  非晶質と同じ  $\text{SiO}_4$  四面体の頂点である酸素原子を共有するネットワークで構成されていることが判明した。ただし、非晶質薄膜では酸素-酸素の配位数がバルクの値より小さい。この原因には試料作製時に混入した水素原子が Si と結合したためと考えられる。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  非晶質薄膜の構造は四面体  $\text{SiN}_4$  を単位構造とし、その頂点にある N を他の 2 つの四面体  $\text{SiN}_4$  と共有したネットワークにより構成されていることが求められた。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜の構造はその作製方法により大きく変化するが、本研究で測定したスパッタリングにより作製された試料の場合、一部の  $\text{SiN}_4$  は窒素原子に対し、結晶で見られる結合角よりかなり小さい角度で結合していることが判明した。この構造は窒素原子の一部が欠けていることが原因と考えられる。

従来、非晶質薄膜の構造解析は困難とされてきたが、この構造解析法としての斜入射 X 線散乱法を確立した。

以上の通り、本研究では物質表面および界面に関する情報が重要視されている現状認識を踏まえ、液体表面、液体/液体界面あるいは結晶質、非晶質の薄膜構造について斜入射 X 線散乱法による構造解析を行い、いくつかの有益なデータを得ることに成功した。本研究により斜入射 X 線散乱法の有効性が十分に立証され、また液体/液体界面での測定からその応用の幅を拡張することにも成功した。今後、本論文で示した以外の表面・界面に関わる分野にも、斜入射 X 線散乱法を用いることで物性と構造の相関解明がなされることが期待でき、また、X 線源の高輝度化、高エネルギー化あるいは装置の計測系の改良が進めば、さらに高精度な表面構造に関する知見を得る実験手法になることが予想され、かつ期待できる。本研究結果を踏まえて、今後の主な課題を列記すると以下の通りである。



- (1) 高温融体表面の構造解明.
- (2) 様々な液体／液体界面の構造解明.
- (3) 液体／固体界面で生じる現象と構造相関解明.



## Appendix 1 $\delta, \beta$ 値

媒質 1 から媒質 2 に X 線が入射するとき屈折率  $n$  は次のように求められる.

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}} \approx \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 (\chi_2 + 1)}{\epsilon_0 (\chi_1 + 1)}} = \sqrt{\frac{(\chi_2 + 1)}{(\chi_1 + 1)}} \quad (\text{A1-1})$$

$\epsilon, \mu$  はそれぞれ真空中の誘電率, 透磁率をあらわし,  $\chi$  は電気感受率である.  
ここで,  $\chi$  は

$$\chi = -\frac{(hc)^2 r_e N_A \rho}{\pi e^2} \frac{\sum_i (Z_i + f'_i + i f''_i)}{\sum_i A_i} \quad (\text{A1-2})$$

それぞれのパラメーターの意味は 2 章に記述した通りである. また

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{A1-3})$$

と表せば, (A1-1), (A1-3) 式より

$$n^2 = \frac{\chi_2 + 1}{\chi_1 + 1} = (1 - \delta - i\beta)^2 \quad (\text{A1-4})$$

$\delta, \beta \ll 1, |\chi| \ll 1$  であるので

$$1 + \chi_2 - \chi_1 = 1 - 2\delta - 2i\beta \quad (\text{A1-5})$$

媒質 1 が真空あるいは気体のように密度が  $\rho_1 \approx 0$  の場合,  $\chi_1$  は無視することができ,

(A1-2), (A1-5) 式から  $\delta, \beta$  値は次のように求められる.

$$\delta(e) = \frac{(hc)^2 r_e N_A \rho}{2\pi e^2} \cdot \frac{\sum_i Z_i + f'_i}{\sum_i A_i} \quad (\text{A1-6})$$

$$\beta(e) = \frac{(hc)^2 r_e N_A \rho}{2\pi e^2} \cdot \frac{\sum_i f''_i}{\sum_i A_i} \quad (\text{A1-7})$$

ただし, 媒質 1 が媒質 2 に比べ無視できない密度  $\rho_0$  を有している場合,  $\delta, \beta$  値は (A1-2),

(A1-5) 式からそれぞれ

$$\delta(e) = \frac{(hc)^2 r_e N_A}{2\pi e^2} \left[ \rho \cdot \frac{\sum_i Z_i + f'_i}{\sum_i A_i} - \rho_0 \cdot \frac{\sum_j Z_j + f'_j}{\sum_j A_j} \right] \quad (\text{A1-8})$$

$$\beta(e) = \frac{(hc)^2 r_e N_A}{2\pi e^2} \left[ \rho \cdot \frac{\sum_i f''_i}{\sum_i A_i} - \rho_0 \cdot \frac{\sum_j f''_j(e)}{\sum_j A_j} \right] \quad (\text{A1-9})$$

となる.



## Appendix 2 液体表面・液体／液体界面用斜入射 X 線反射装置の角度制御

図 3-2 の液体表面・液体／液体界面用斜入射 X 線反射装置の X 線の入射角，出射角の角度制御は固定光源の高さを基準としたスリットおよび試料の上下動により行っている．これらの上下動は 5 つの Z-ステージを用いて行っているが，それぞれの移動量については光源および試料中心から各 Z-ステージまでの距離の正接により求められる．光源から Z-ステージの距離を図 A2-1 のように決めると，入射角  $\alpha$ ，出射角  $\alpha'$  が 0 mrad の基準に対し，Z<sub>i</sub>-ステージの移動量  $H_i$  は次のように求められる．

$$H_1 = -(l_0 - l_1) \tan \alpha \quad (\text{A2-1})$$

$$H_2 = -(l_0 - l_2) \tan \alpha \quad (\text{A2-2})$$

$$H_3 = -l_0 \tan \alpha \quad (\text{A2-3})$$

$$H_4 = l_3 \tan \alpha' - l_0 \tan \alpha \quad (\text{A2-4})$$

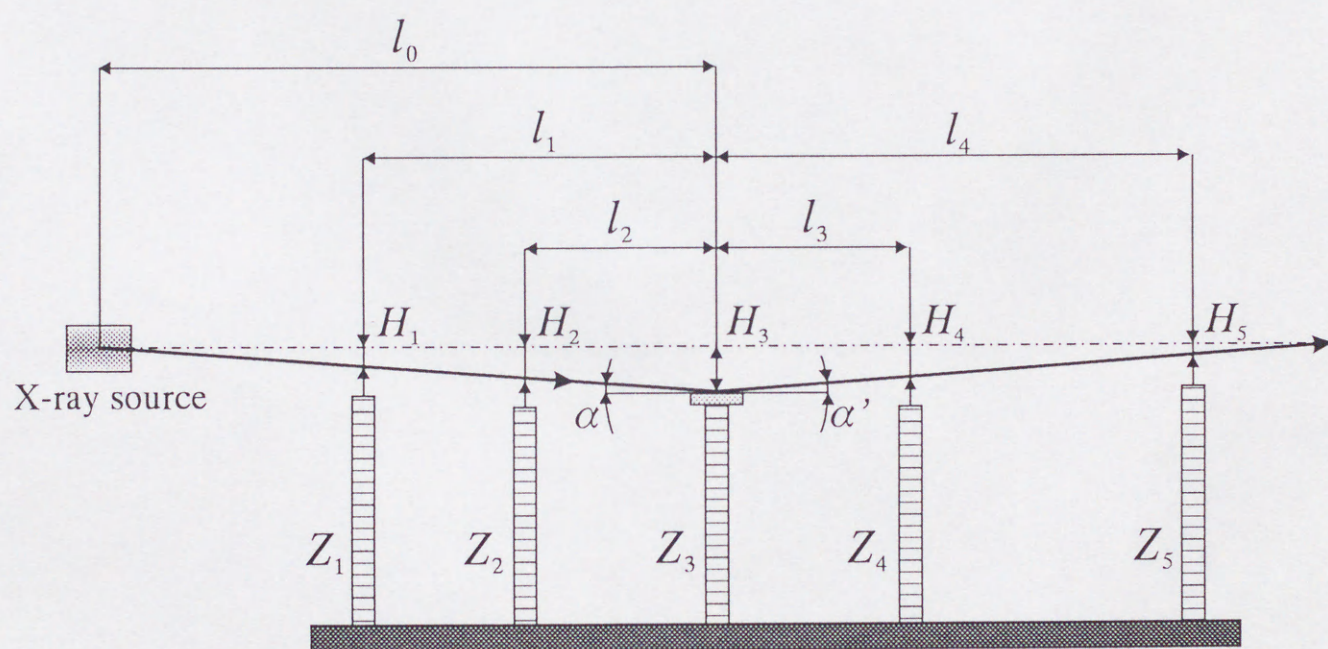
$$H_5 = l_4 \tan \alpha' - l_0 \tan \alpha \quad (\text{A2-5})$$

これらの移動量によりスリットおよび試料が上下し，入射角，出射角の可能になる．

## Appendix 3 GIXS ジオメトリーにおける X 線の多重散乱の効果

非晶質試料における X 線散乱測定では，1 回散乱に加え多重散乱の効果を考慮する必要がある．一般の X 線散乱測定では多重散乱の割合は 1 回散乱に対し，解析に無視できる程度に小さい．ただし，試料形状や測定ジオメトリーによっては多重散乱の割合が大きくなり，多重散乱の影響を補正する必要が生じてくる．実際にそのようなケースに対し理論的な取り扱いも行われているが<sup>1)2)</sup>，GIXS ジオメトリーにおける多重散乱の効果について検討した報告はなく，GIXS ジオメトリーで測定された結果の解析にあたっては予め多重散乱の効果を評価する必要がある．そこで，次に GIXS ジオメトリーで測定した場合の多重散乱の効果について理論的な評価を行った結果を示す．





図A2-1 液体表面・液体／液体界面用斜入射X線散乱装置における入射角，出射角制御の各Z-ステージの移動量.



<原理>

GIXS ジオメトリーでは試料面に非常に浅い角度でX線を入射し、かつ非常に浅い角度でX線を検出する(図 A3-1(a)). また、試料が薄膜の場合、Z 軸方向(深さ方向)の散乱は無視することができる。そこで、図 A3-1(b)の2次元モデルにより多重散乱の割合について求めた。なお、3重散乱以上の多重散乱は無視できる程度に非常に小さいため、このモデルでは2重散乱のみを考慮している。このモデルは、試料面(X-Y 面)上の  $P_1$  でX線が試料内部に侵入し、任意の長さでX線が進行後散乱され、 $P_2$  で出射するという光路を仮定している。なお、X線は試料内部で急激に減衰するため試料表面は無限平面を仮定している。

入射X線の強度は  $P_0 = I_0 A_0$  で与えられる。ここで  $A_0$  は散乱断面積である。入射X線は試料平面上の  $P_1$  で試料内部に侵入し、距離  $s$  進行後、微少体積  $dV_1$  で  $2\theta_1$  方向に散乱される。このときの散乱強度を  $J(2\theta_1)$  とする。

$dV_1$  で散乱されたX線の強度は距離  $r$  の位置で

$$dlr = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4 r^2} J(2\theta_1) n A_0 ds \exp[-\mu(s+r)] \quad (\text{A3-1})$$

と表される。ここで  $n$  は数密度、 $\mu$  は線吸収係数を表し、 $e$ ,  $m$ ,  $c$  はそれぞれ電子の電荷、電子の質量、光速度を表している。

さらに  $dV_2$  で  $2\theta_2 (=2\theta-2\theta_1)$  に散乱され、距離  $u$  進行後、領域  $du$  から試料外部に出射したときのX線の強度  $dI(2)$  はと観測点での強度は

$$dI(2) = dlr \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} J(2\theta_2) n dV_2 du \exp[-\mu(s+r+u)] \quad (\text{A3-2})$$

と表される。ただし、 $R$  は  $dV_2$  から観測点までの距離とする。 $dV_2$  は  $r$  上の微少立体角  $d\Omega$  を用いて

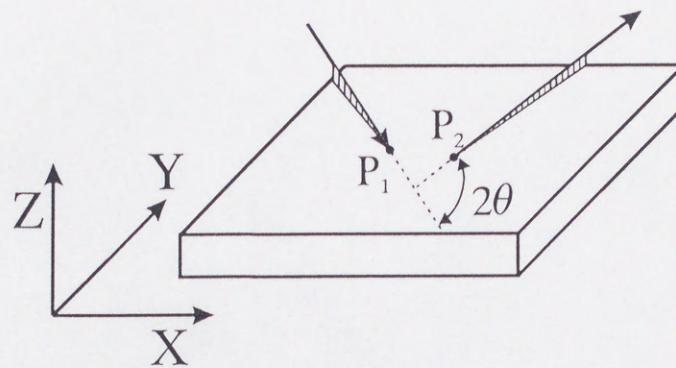
$$dV_2 = r^2 d\Omega dr$$

$$d\Omega = \cos\epsilon d\epsilon d\phi$$

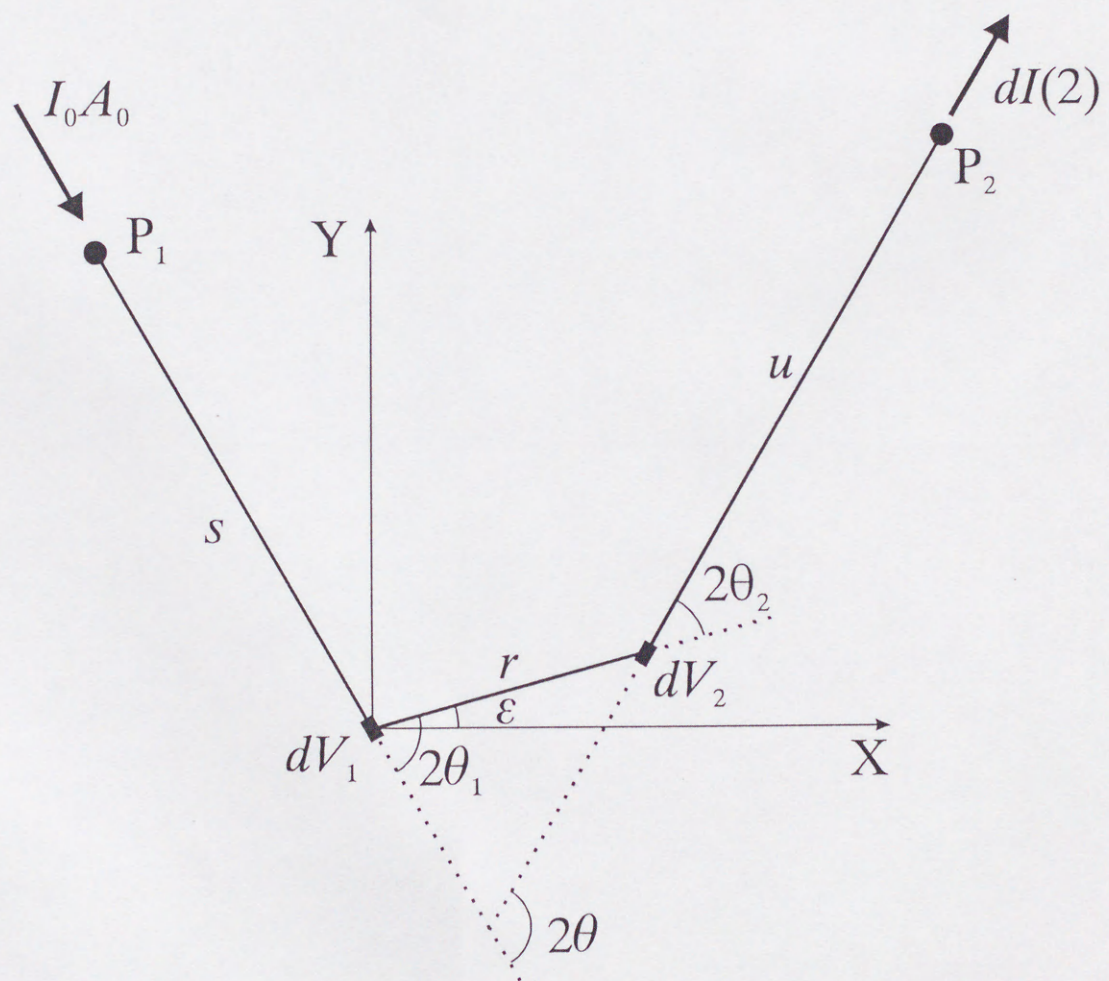
と表される。ここで、 $d\phi$  は深さ方向での微少角である。

以上の式から  $dI(2)$  は次式で表される。





(a)



(b)

図A3-1 (a)GIXSジオメトリ模式図. (b)多重散乱計算モデル.



$$dI(2) = P_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} J(2\theta_1) J(2\theta_2) \cos \varepsilon d\varepsilon d\phi ds dr du \exp[-\mu(s+r+u)] \quad (\text{A3-3})$$

ここで,  $s$  と  $r$  と  $u$  に相関はなく, それぞれ 0 から  $\infty$  の範囲が考えられる.

$$\begin{aligned} \Delta I(2) &= P_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{n^2}{R^2} J(2\theta_1) J(2\theta_2) \cos \varepsilon d\varepsilon d\phi \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \exp[-\mu(s+r+u)] ds dr du \\ &= P_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{n^2}{R^2 \mu^3} J(2\theta_1) J(2\theta_2) \cos \varepsilon d\varepsilon d\phi \end{aligned} \quad (\text{A3-4})$$

偏光因子( $Pf$ )は

$$(Pf) = \frac{\cos^2 2\theta_1 + \cos^2 2\theta_2 + (\cos 2\theta_1 \cos 2\theta_2 - \cos 2\theta)^2}{2} \quad (\text{A3-5})$$

で与えられる. また,  $\theta_1, \theta_2$  は  $\varepsilon, \theta$  を用い,

$$\cos 2\theta_1 = \cos \theta \cos \varepsilon - \sin \theta \sin \varepsilon \quad (\text{A3-6})$$

$$\cos 2\theta_2 = \cos \theta \cos \varepsilon + \sin \theta \sin \varepsilon \quad (\text{A3-7})$$

と表される. 以上の式から,

$$I(2) = P_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{n^2}{R^2 \mu^3} \oint_{\varphi} \int_{-\pi}^{\pi} J(2\theta_1) J(2\theta_2) (Pf) \cos \varepsilon d\varepsilon d\phi \quad (\text{A3-8})$$

$\phi$  についての全領域積分はモデルが 2 次元であるため 1 となる.

$$I(2) = P_0 \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right)^2 \frac{n^2}{R^2 \mu^3} \int_{-\pi}^{\pi} J(2\theta_1) J(2\theta_2) (Pf) \cos \varepsilon d\varepsilon \quad (\text{A3-9})$$

また, 1 回散乱  $I(1)$  は次式で与えられる.

$$\begin{aligned} I(1) &= P_0 \left( \frac{e_4}{m^2 c^4} \right) \frac{n}{R^2} (Pf_1) J(2\theta) \int_0^\infty \int_0^\infty \exp[-\mu(s'+r')] ds' dr' \\ &= P_0 \left( \frac{e_4}{m^2 c^4} \right) \frac{n}{R^2 \mu^2} (Pf_1) J(2\theta) \\ (Pf_1) &= \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \end{aligned} \quad (\text{A3-10})$$

ここで,  $s'$  と  $r'$  は試料中の X 線光路長で,  $Pf_1$  は偏光因子である.

(A3-9) 式を (A3-10) 式で割ることにより, 二重散乱の割合が求められる.

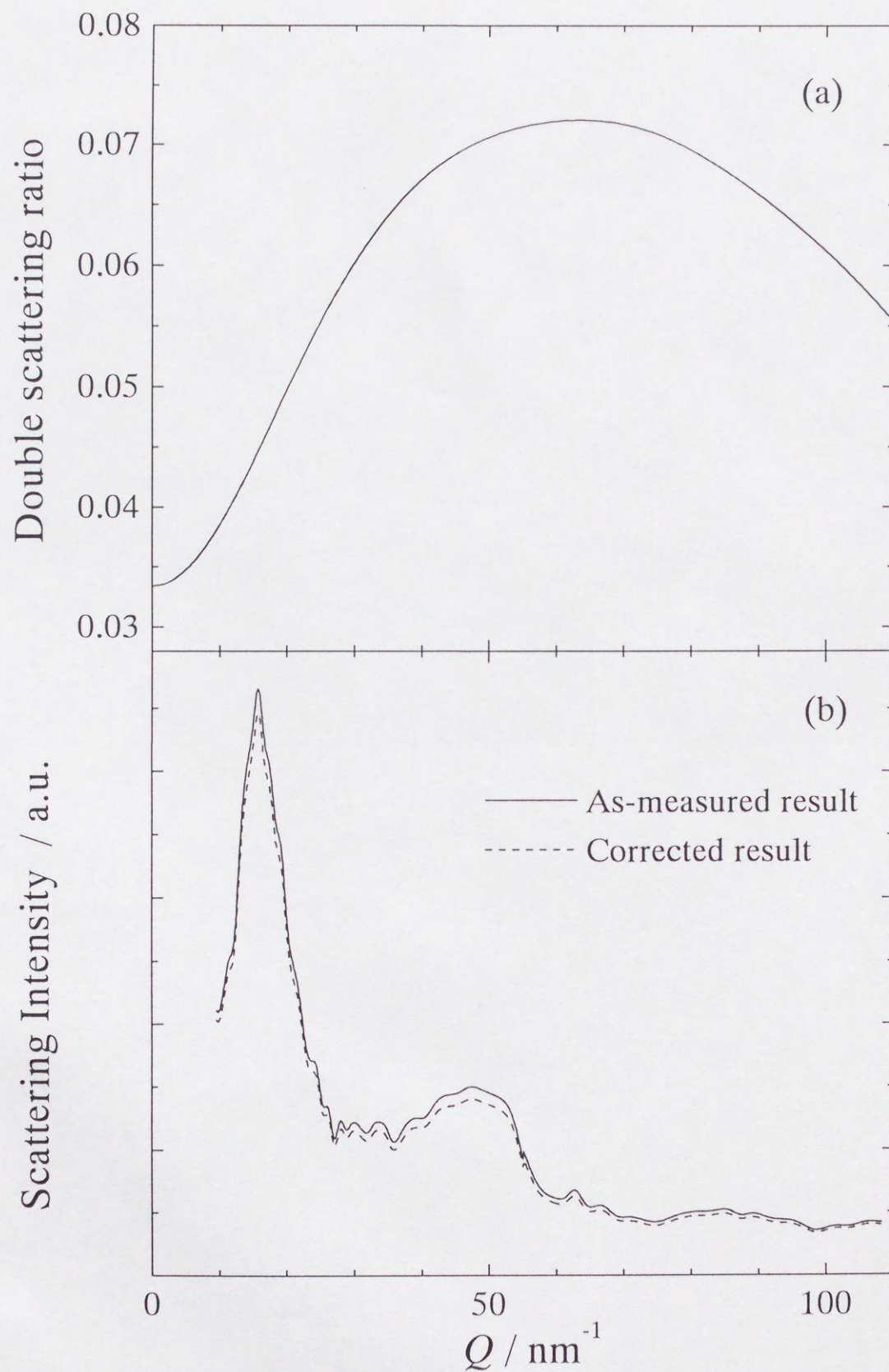


$$\frac{I(2)}{I(1)} = \left( \frac{e^4}{m^2 c^4} \right) \frac{n}{\mu(Pf_1)J(2\theta)} \int_{-\pi}^{\pi} J(2\theta_1)J(2\theta_2)(Pf) \cos \varepsilon d\varepsilon \quad (\text{A3-11})$$

#### < 結果および考察 >

5-4 節で評価を行った  $\text{SiO}_2$  非晶質薄膜について、測定された散乱強度曲線に対しその多重散乱の割合を求め、補正を行った結果を図 A3-2 に示す。多重散乱の割合は最大で 7%程度と小さく、通常の X線散乱ジオメトリーで生じる割合とほぼ同程度である。また、補正前と補正後で散乱強度曲線に大きな差は見られず、補正前と補正後の結果に対し動径分布関数まで求めたが差は認められなかった。従って、GIXS ジオメトリーにおける多重散乱の効果は、無視できるほど小さいと考えることができる。





図A3-2 GIXSジオメトリーによる $\text{SiO}_2$ 非晶質薄膜からの散乱強度曲線.  
 (a) 1回散乱に対する2重散乱の割合.  
 (b) 補正前(実線)と補正後(破線)の散乱強度曲線



## 参考文献

- 1) B. E. Warren and R. L. Mozzi : *Acta Cryst.*, 21 (1966) 459.
- 2) P. G. Malet, C. Cabos, A. Escande, P. Delord : *J. Appl. Cryst.*, **6** (1973) 139.



## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、有益な御教示、御指導を賜りました東北大学素材工学研究所 早稲田嘉夫教授に深く感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、種々御教示頂いた素材工学研究所 進藤大輔教授、東北大学工学研究科 山村力教授に御礼申し上げます。

本研究の推進にあたり、直接の御指導、御便達を賜りました京都大学工学部 松原英一郎助教授、素材工学研究所 鈴木茂助教授（現 新日本製鐵（株））に心から御礼申し上げます。そして、常に細部に渡り終始御指導、御協力頂いた素材工学研究所 齋藤正敏助手に心から感謝申し上げます。また、様々な御指導、御助言を頂いた東北大学金属材料研究所 杉山和正助教授、素材工学研究所 井上博文助教授、岡部徹助手、多田光宏助手には、深く感謝致します。

放射光実験では、文部省高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設の野村昌治助教授、小山篤枝官にお世話になりました。ここに記して感謝の意を表します。

また、著者が博士課程在学中に東北大学素材工学研究所組成評価研究部門ならびに素材再生プロセスセンターに在籍された大学院生の皆様方に御協力、御励ましを頂き感謝申し上げます。

最後に、金属材料研究所 広川吉之助 教授（現 東北大学名誉教授）および金属材料研究所分析科学部門および金属材料研究所技術部分析班のスタッフの皆様には様々な御助言また御激励を頂き心から感謝の意を表します。



